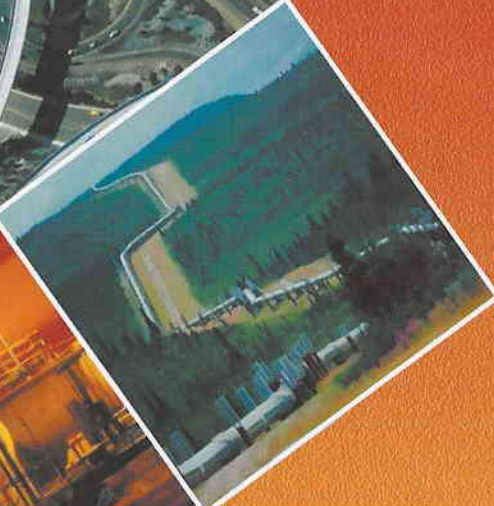
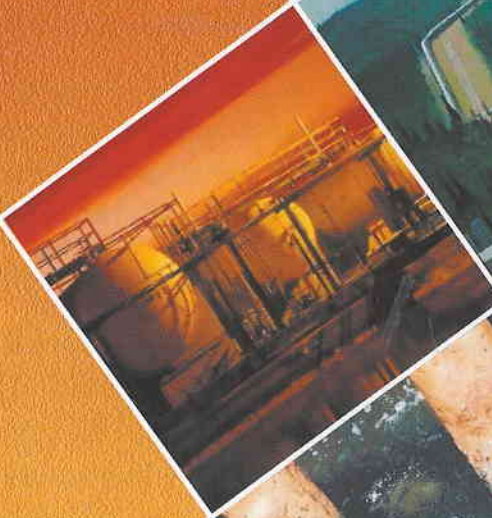
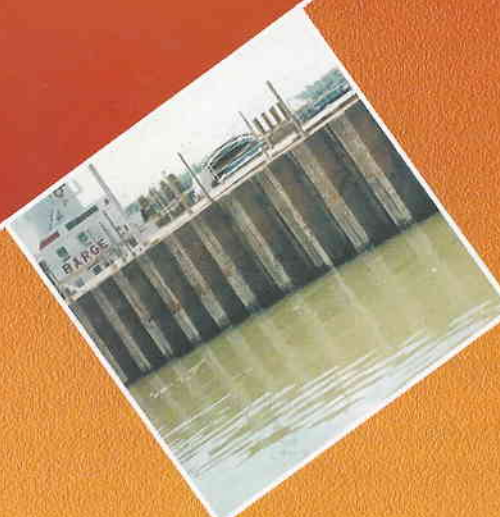
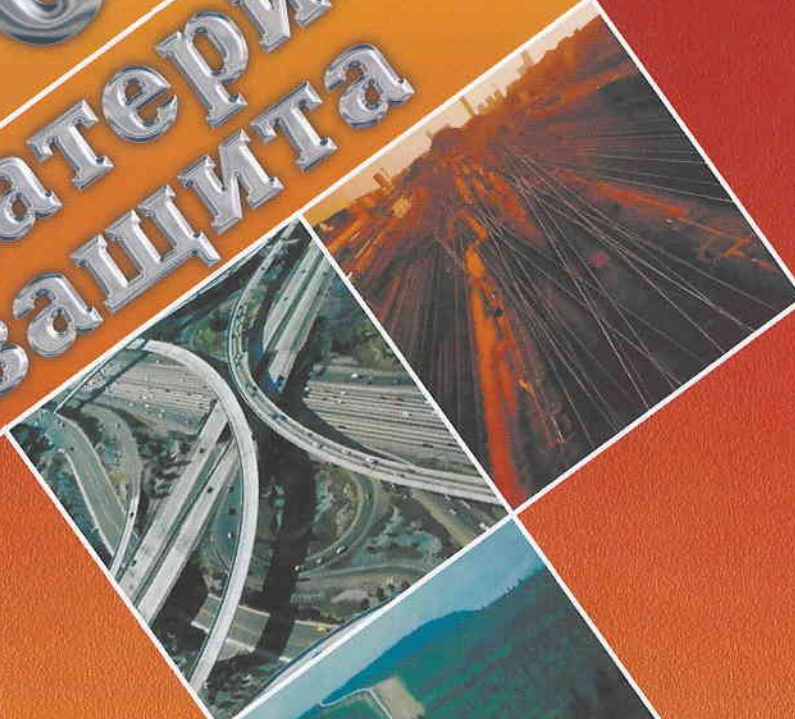


ISSN 1813-7016

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ,
ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ
И УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

КОРРОЗИЯ: материалы, защита

3
2018



КОРРОЗИЯ: материалы, защита

3

2018

Издается с июля 2003 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание степеней кандидата и доктора наук по специальности «Технологии электрохимических процессов и защита от коррозии».

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd" как приложение к журналу "Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Academic Search, CSA, ChemWeb, Chemical Abstracts Service (CAS), Computing and Technology, Current Contents/Engineering, EBSCO, EI-Compendex, Earthquake Engineering Abstracts, Gale, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, ProQuest, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Summon by Serial Solutions.

Главный редактор

академик РАН А.Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф.

Ю.И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АВДЕЕВ Я.Г., д-р хим. наук, доц.

АЛЦЫБЕЕВА А.И., д-р техн. наук, проф.

АНДРЕЕВ Н.Н., д-р хим. наук

БАННЫХ О.А., академик РАН

БЕРЕЖНАЯ А.Г., д-р хим. наук, доц.

БУРЛОВ В.В., д-р техн. наук

ВАГРАМЯН Т.А., д-р техн. наук, проф.

ГОЛОВИН В.А., д-р техн. наук

ЗОЛОТОВ Ю.А., академик РАН, проф.

КАБЛОВ Е.Н., академик РАН, проф.

КАРПОВ В.А., д-р техн. наук

ЛЕОНТЬЕВ Л.И., академик РАН

МАРШАКОВ А.И., д-р хим. наук, проф.

ОЛЕЙНИК С.В., канд. хим. наук

РЕШЕТНИКОВ С.М., д-р хим. наук, проф.

СЕРГИЕНКО В.И., академик РАН, проф.

СТЕПАНОВА В.Ф., академик РИА, проф.

ТАРАНЦЕВА К.Р., д-р хим. наук, проф.

ТОМИН В.П., д-р техн. наук

ШЕИН А.Б., д-р хим. наук, проф.

ЩЕРБАКОВ А.И., д-р хим. наук

Ответственный секретарь

канд. хим. наук

А.М. СЕМИЛЕТОВ

При использовании материалов журнала в любой форме
ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность
несут авторы и рекламодатели.

Адрес редакции: 105215, Москва,

9-я Парковая ул., д. 60

e-mail: admin@nait.ru

<http://www.nait.ru>

Тел./факс: (495) 995-45-23,

(495) 988-98-67

© ООО «Наука и технологии», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Бурлов В.В. Особенности добычи, подготовки
и переработки нефтей с повышенным содержанием
солей. Коррозия оборудования и система защиты 1

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

Исаева Н.А., Ловянникова Е.С. Комплексное
исследование процессов солеотложения и коррозии
в процессе добычи нефти на месторождении
Мангистауской области республики Казахстан 18

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А.,
Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М.
Влияние толщины ПЭО-покрытий на магниевом
сплаве МА8 на их защитные свойства 23

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Герасименя В.П.,
Захаров С.В., Клыков М.А. Фунгицидная
и биоцидная активность наноструктурных частиц
серебра в водной и органической дисперсиях
к различным классам микроорганизмов 28

УДК 620.193:665.6

Особенности добычи, подготовки и переработки нефтей с повышенным содержанием солей. Коррозия оборудования и система защиты

В.В. Бурлов, д-р техн. наук

ООО «НПО «НЕФТЕХИМ»

196158, РФ, Санкт-Петербург, ул. Пулковская, 10

e-mail: burlov2012@icloud.com

Статья поступила в редакцию 12.07.2017

Рассмотрен отечественный опыт по выявлению особенностей добычи, подготовки и переработки нефти с повышенным содержанием солей, коррозии оборудования и системы его защиты. На примере Талаканского нефтегазоконденсатного месторождения рассмотрены особенности добычи и переработки нефти при применении холодного заводнения. Разработана и внедрена система защиты от коррозии оборудования, основанная на применении химико-технологических методов. Для защиты оборудования центра подготовки сырья рекомендовано ингибирование потока сырой нефти. Предложена методология выбора оптимальных параметров режима обессоливания нефти с высоким содержанием солей.

Ключевые слова: нефть с высоким содержанием солей, прогнозирование и моделирование солеотложения, механизм солеотложения, химико-технологические методы защиты от коррозии и солеотложений.

Современная нефтяная промышленность характеризуется значительными осложнениями условий добычи и эксплуатации большинства нефтепромыслов. Основное количество высокопродуктивных месторождений и залежей вступило в позднюю стадию разработки, когда снижается добыча и резко возрастает обводненность нефти [1, 2]. Более того, интенсивно эксплуатируются месторождения нефти с повышенным содержанием солей.

В настоящее время около 80% всей нефти в РФ добывается с применением технологии холодного заводнения [2]. Процессы добычи, сбора, подготовки нефти и ремонтные работы осложняются проблемами, связанными с образованием стойких нефтяных эмульсий, отложениями асфальто-смолистых веществ и парафиновых углеводородов, неорганических солей, гидратов углеводородов и др., наличием механических примесей в добываемой и транспортируемой нефти.

Это не только затрудняет эксплуатацию оборудования и трубопроводов, но и способствует увеличению их коррозии. Отложения уменьшают проходные сечения трубопроводов, что влечет за собой рост внутреннего давления и механических напряжений в металле. В таких условиях межремонтный период работы промысловых трубопроводов существенно уменьшается [3]. Проблема усугубляется тем, что отложения, как правило, имеют сложный состав, а содержание компонентов может меняться в широких пределах, что затрудняет мониторинг их образования.

В настоящей статье рассмотрен отечественный опыт по выявлению особенностей добычи, подготовки и переработки нефтей с повышенным содержанием солей.

Проблемы разработки скважин при применении заводнения

При разработке нефтяных месторождений с применением заводнения происходят гидрохимические изменения, сказывающиеся на формировании пластовых вод, добываемых попутно с нефтью. С закачкой воды в нефтяном пласте образуется сложная многокомпонентная система: закачиваемая вода—пластовая вода—нефть с растворенным газом—породы пласта [3]. По мере эксплуатации нефтяных месторождений скважины обводняются. Содержание пластовой воды в скважинной продукции растет и может достигать 95%, поэтому важно знать, какое влияние оказывают пластовые воды на добычу нефти. В них всегда растворены различные соли, но больше всего воды содержат хлориды (до 80—90% от общего содержания) [1—5].

Минерализация и отложения солей

Минерализация воды оценивается по содержанию растворенных солей (в г/л). По степени минерализации пластовые воды делятся на четыре типа: рассолы (>50 г/л), соленые (10–50 г/л), солоноватые (1–10 г/л), пресные (<1 г/л). Тип пластовой воды определяется соотношением ионов растворенных солей [1–5]:

- анионов: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- ;
- катионов: H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} ;
- ионов микроэлементов: I^- , Br^- ;
- коллоидных частиц SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ;
- нафтеновых кислот и их солей.

Солеобразование при разработке нефти — сложный процесс, обусловленный как природными, так и техногенными факторами. Обмениваясь с породой пласта-коллектора и пластовыми жидкостями, закачиваемая в залежь вода формирует определенный химический состав. По преимущественному содержанию неорганических солей различают три основные группы наиболее часто встречающихся отложений: сульфатные, карбонатные и хлоридные. В частности, для месторождений Западной Сибири характерны карбонатные отложения, а Урало-Приволжского региона — сульфатные. Хлоридные солеотложения чаще встречаются при добыче газа [1].

Солевые отложения образуются с преобладанием следующих солей: кальцита CaCO_3 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрита CaSO_4 , барита BaSO_4 , баритоцелестина $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$, галита NaCl . На поздних стадиях разработки проявляются отложения сульфидов, главным образом, железа. В целом солевые отложения не являются мономинеральными и имеют сложный состав, включающий минеральную и органическую часть. Наряду с углеводородами и продуктами коррозии, по данным исследований, в составе солевых отложений могут присутствовать частицы горных пород.

Химический состав промышленных вод постоянно меняется по мере выработки нефти, что обуславливает изменение во времени состава солевых отложений и интенсивности их формирования. Воды разного состава при поступлении их в скважину могут быть химически несовместимы и при смешении образовывать осадки комплексных солей [4]. Взаимодействуя с породой пласта-коллектора и с пластовыми флюидами, вода, как самая мобильная и чуткая система, несет информацию о внутрипластовых процессах — сорбции и десорбции, диффузии, ионном обмене, гидратации и дегидратации, растворении и выпелачивании,

осадкообразовании солей, осмотических, фильтрационных и других скрытых от глаз физико-химических явлениях [5, 6].

В результате изменений температуры, давления и смешения химически несовместимых вод при движении водонефтяного потока по стволу скважины и в системе наземного внутрипластового сбора и подготовки нефти из пересыщенных солями растворов происходит выпадение осадков. Если факторы, способствующие насыщению солями закачиваемых в нефтяные залежи для поддержания пластового давления вод, можно отнести к природным, то образование солевых отложений большей частью является результатом техногенного действия [2].

Условия и причины отложения карбонатных солей более разнообразны, чем причины образования других солей, встречающихся в нефтепромысловой практике. Основными факторами, влияющими на интенсивность образования карбоната кальция, являются повышение температуры, снижение содержания CO_2 в пластовых или сточных водах, увеличение их pH, смешение несовместимых вод [2]. MgCO_3 выпадает из раствора раньше CaCO_3 , если происходит смешение вод, одна из которых, содержащая Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} , находится в равновесном состоянии, а другая обогащена ионами Mg^{2+} .

Отложение гипса в скважине часто вызвано геологическим строением залежей, системой их разработки и особенностями эксплуатации. Основная причина выпадения галита — снижение температуры и давления, приводящее к пересыщению вод солью, что происходит при обводнении скважин пластовыми водами типа рассолов [2]. Все пластовые воды с минерализацией 300 г/л необходимо проверять на выпадение галита. Если месторождение разрабатывается заводнением пресной водой, то образование галитовых пробок не происходит, так как опреснение попутных вод в скважинах его предотвращает [1, 2].

Интенсифицирует осаждение галита растворенный в нефти газ. Газовые пузырьки, обладая повышенной влагоемкостью, «отнимают» чистую воду из природного рассола, концентрируя его. Если дегазация нефти начинается еще в пласте или вблизи забоя скважины, то практически на всем пути подъема воды до устья скважины имеются условия для концентрации пластового рассола. Наоборот, если забойное давление значительно превышает давление насыщения нефти газом, то дегазация начинается в верхней части насосно-компрессорного трубопровода и кристаллы соли обычно уносятся с потоком.

Механизм образования отложения солей

Механизм образования отложения солей рассматривается как совокупность процессов, обуславливающих накопление твердой фазы на поверхности оборудования [1, 4, 8, 9]. Однако нет единого мнения относительно закрепления солевых частиц на поверхности нефтепромыслового оборудования и теории их кристаллизации при добыче нефти. Результаты исследований позволяют констатировать, что отложение солей есть процесс массовой кристаллизации из пересыщенных растворов, включающий этапы зародышеобразования, роста кристаллов и перекристаллизации солевого остатка, которые могут протекать поочередно или одновременно.

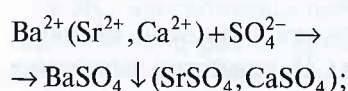
Эти процессы осуществляются при сложных гидро- и термодинамических условиях в присутствии нефтяных компонентов, газовой фазы и механических примесей, влияющих на интенсивность накопления, характер и свойства осадков. Из-за сложности механизма кристаллизации можно лишь наблюдать за микрокинетикой, когда скорости образования и роста кристаллов определяются на основании данных об изменении концентрации растворенного вещества и гранулометрического состава выпадающей твердой фазы.

Основные механизмы образования солей в нефтяных скважинах при разработке месторождений [1] следующие:

- снижение давления и повышение температуры добываемых флюидов приводит к выделению растворенного CO_2 в газовую фазу и выпадению осадка CaCO_3 ;

- снижение C_{CO_2} в растворе приводит к уменьшению $\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, росту pH раствора и значительно снижает растворимость CaCO_3 ;

- обычно добываемая вода содержит Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , и смешение их с закачиваемой водой, содержащей сульфаты, приводит к образованию нерастворимых сульфатов, таких как барит, целестин, гипс и ангидрит:



- при смешении флюидов, имеющих в составе H_2S , с флюидами, содержащими Fe^{2+} , Zn^{2+} или Pb^{2+} , образуются в качестве отложений сульфиды;

- испарение водных растворов при контакте с оборудованием с высокой температурой приводит к перенасыщению растворимых солей, таких как хлориды, что приводит к высаливанию.

Холодное заводнение

В результате накопления опыта применения холодного заводнения выявились не только возможности этого метода, но и трудно разрешимые проблемы [1–3]. Добыча нефти сопровождается ее смешиванием с внутрипластовой водой и образованием эмульсии. Формированию эмульсии способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, смолы и твердые парафины) и диспергированные в ней механические примеси. При применении заводнения на залежах, содержащих высокопарафинистую нефть (>5%), при снижении температуры в пласте появляются кристаллы парафина [3].

При большом содержании механических примесей усиливаются износ труб и образование отложений в оборудовании, что снижает коэффициент теплопередачи и производительность установок. Присутствие пластовой воды в нефти удорожает ее транспортировку и переработку [2, 10]. Следует обратить внимание на то, что при заводнении химический состав добываемых скважин меняется в диапазоне минерализаций от закачиваемой воды до пластовой и не является результатом их простого смешения в свободном объеме и часто сопровождается образованием комплексных солей [1, 4].

Этому способствует изменение pH среды растворов (в приближения к pH пластовой воды, т.е. равновесным пластовым условиям, как правило, близким к нейтральным). Нейтрализация сопровождается гидролизом компонентов закачиваемых вод. Поскольку в пластовой воде содержатся Ca^{2+} и Mg^{2+} , возможен гидролиз именно этих солей, причем, согласно [6], прежде всего MgCl_2 , а не CaCl_2 . Это меняет состав вод, значит концентрация компонентов зависит от pH среды и протекания конкурирующих реакций [1, 7].

Максимальная концентрация Ca^{2+} и Mg^{2+} наблюдается в пластовой воде в кислой среде при максимальном содержании гидрокарбонат-ионов HCO_3^- . Увеличение концентрации этих ионов и снижение pH воды приходится на период роста проницаемости пластов и снижения пластового давления в целом по месторождению. При увеличении pH углекислотное равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов (CO_3^{2-}), что способствует образованию осадков карбоната кальция и магния в порах пласта. В кислой среде смешение карбонатного равновесия происходит в сторону образования HCO_3^- , что способствует частичному растворению карбонатов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

и увеличению концентрации гидрокарбонат-иона в пластовой воде.

Кроме того, осадки могут вступать в реакции с компонентами раствора: OH^- , H^+ , собственными ионами, посторонними веществами. В отдельных случаях за счет контакта с кислыми и щелочными средами может происходить частичное растворение пород, слагающих пласт, с последующими, практически неконтролируемыми вторичными образованиями осадков. Одной из причин образования осадков может быть введение со сточными водами компонентов, реагирующих с компонентами пластовой воды, в результате чего образуются осадки без изменения pH растворов.

При определенных условиях пересыщенные солями растворы могут долгое время оставаться стабильными, не проявляя склонности к осадкообразованию [7]. Нарушению стабильности способствует попадание механических примесей и продуктов коррозии, которые становятся центрами кристаллизации, а также различные виды химической обработки. На отложение солей могут оказывать влияние и технологические особенности разработки залежей, например активность системы заводнения с повышенным давлением.

Общепринятый метод определения наличия или отсутствия равновесия в системе осадок—раствор исходит из сравнения произведения растворимости малорастворимого соединения (K_{0s}) с произведением активностей ионов А и В (a_A и a_B) [1].

Прогнозирование и моделирование солеотложения

Поскольку бороться с последствиями солеотложения довольно трудно, а некоторые осадки сложного состава удалить практически невозможно, целесообразно проводить прогнозирование выпадения солей при различных условиях эксплуатации в целях его предупреждения [1—3, 8—11]. Прогноз солеобразования при добыче нефти является неотъемлемой частью мероприятий по его предупреждению. Аналитическое прогнозирование солеобразования, выполняемое для конкретных объектов и условий на основе физико-химических расчетов состава попутных вод, позволяет предсказать возможность выпадения солей на всем пути технологического процесса добычи нефти.

Прогноз солеотложения в пластовых и скваженных условиях — трудоемкий вычислительный процесс, основанный на использовании физических и химических законов и математических зависимостей. Для оценки возможности выпадения солей из пластовых и сточных вод предложены

различные методы, например расчет насыщенности вод солями [1, 2]. Как правило, предлагаемые методы адаптированы к наиболее неблагоприятным обстоятельствам, которые на практике могут и не проявляться. Так, при определенных условиях могут существовать пересыщенные растворы солей. Сульфатредукция способствует уменьшению их в растворе, что затрудняет образование сульфатных отложений.

Прогнозирование возможности отложений CaCO_3 на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования и коммуникаций основано на сравнении величины pH воды с расчетным значением pH при насыщении воды CaCO_3 . Для моделирования возможных вариантов солеотложения необходимо учесть в определенной последовательности процессы, протекающие как в водотоке в поверхностных условиях, так и в смеси двух типов вод в пластовых условиях, которые можно охарактеризовать следующим образом [7, 8].

1. Закачиваемые пресные поверхностные воды попадают в пластовые условия. Происходит смена окислительной среды на восстановительную, слабощелочной обстановки — на слабокислую, низкие давление и температура сменяются высокими. При закачке пресных вод в нагнетательные скважины попадают бактерии, способные развиваться в забое и призабойной зоне пласта.

2. Взаимодействие закачиваемых вод с породами в пласте увеличивает концентрацию сульфатов в воде из-за выщелачивания ангидрита и гипса, содержащихся в терригенном коллекторе, и окисления пирита. Наличие органического субстрата и сульфатов при незначительном содержании O_2 является природной экосистемой, благоприятной для роста и жизнедеятельности бактерий СВБ, продуцирующих H_2S . Приток Fe^{2+} происходит из закачиваемой воды и за счет взаимодействия пирита минералов с O_2 .

3. Внутрипластовое смешение закачиваемых вод с повышенным содержанием сульфатов с пластовыми водами хлоркальциевого типа приводит к выпадению гипса. Реакция H_2S с Fe^{2+} образует осадки сульфида железа.

4. В пластовых условиях с высокой температурой и при отсутствии CO_2 возможно выпадение в осадок кальцита из-за смешения химически несовместимых вод.

При моделировании следует учитывать, что природные воды являются сложными многокомпонентными растворами, и принимать во внимание совместимость закачиваемых и пластовых вод. Очень часто для поддержания пластового давления закачивается минерализованная вода, которая

может значительно влиять на химический состав пластовых вод в целом. В работах [8, 9] на проблему совместимости вод авторы обращают особое внимание.

Предотвращение образования отложений солей

Авторами [4, 8—10] показано, что для каждого месторождения, исходя из конкретного состава системы заводнения и геологического строения породы коллектора, необходим тщательный подбор методов и способов предотвращения солеобразования. Предотвращение солеотложения в скважинах, нефтепромысловом оборудовании и системах внутрпромыслового сбора и подготовки нефти является основным направлением в борьбе с данным негативным явлением. Исходя из экономической целесообразности, в зависимости от условий и особенностей разработки залежей, доступности технических средств и прочих факторов могут использоваться различные подходы в борьбе с этим явлением [12, 13].

Для предотвращения солеотложения применяются технологические, физические и химические методы. Технологические и физические методы включают в себя обработку потока жидкости магнитными и акустическими полями, операции по отключению обводненных интервалов, применение защитных покрытий поверхности оборудования и др. [13]. Эффективным способом предотвращения солеотложения в нефтепромысловом оборудовании, в том числе и при глушении скважин, является химический — с использованием ингибиторов отложения солей [3].

Ингибиторы солеотложений (ИС) — это такие химические соединения, добавление которых в раствор неорганической соли резко замедляет процесс осадкообразования. Различают три механизма действия ИС [3, 13—16]:

- ИС, адсорбируясь на возникшем зародыше кристалла (центра кристаллизации), препятствует его дальнейшему росту (пороговый механизм или стабилизация пересыщенного раствора);
- ИС, адсорбируясь на активно растущем кристалле и на дефектах кристаллической решетки, останавливает или замедляет рост кристалла, а также может изменять кристаллическую решетку (ингибирование роста кристаллов);
- ИС, адсорбируясь на кристаллах, препятствует их взаимодействию между собой и агрегированию в однородные отложения (дисперсионный механизм).

Согласно [12] механизм ингибирования кристаллической фазы из пересыщенных растворов

объясняет теория адсорбционного ингибирования за счет вхождения молекул комплексонов в кристаллическую решетку осаждающихся солей. Причем адсорбции ИС предшествует стадия их комплексообразования с ионами металлов кристаллизующейся соли. Вследствие этого индукционный период кристаллизации солей возрастает в результате снятия пересыщения соляных растворов солей и замедления роста кристаллов [12].

Выбор эффективного реагента для обработки скважины должен быть основан не только на его ингибирующей способности, следует учитывать и его адсорбционно-десорбционную характеристику, от которой зависят эффективность и длительность действия ИС. ИС не являются универсальными, каждый из них предотвращает отложение только определенной группы солей. Ориентировочные эффективные дозы ИС определяются в технических условиях их применения.

ИС могут быть органические производные фосфоновой и фосфорной кислот, неионогенные полифосфаты, низкомолекулярные поликарбоновые кислоты, полимеры и сополимеры кислот и др. [3]. К ним относятся гидроксиэтиламиноди(метиленфосфоновая), 1-гидроксиэтан-(1,1-дифосфоновая), аминотри(метиленфосфоновая), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая), гексаметилендиаминтетра(метиленфосфоновая), фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая, диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая) кислоты и ряд других соединений.

Подбор ингибиторной защиты скважин и оборудования осуществляется с учетом следующих особенностей [17]:

- 1) по агрегатному состоянию в качестве ИС допускаются только порошкообразные вещества и не расслаивающиеся жидкости. Не допускается содержание в жидкостях крупно взвешенных и оседающих примесей. Содержание нерастворимых примесей допускается не более 1% (мас.);
- 2) ИС считается эффективным, если снижение скорости образования осадка на поверхности нагрева превышает 80% при расходе ИС не более 10 мг/л;
- 3) ингибитор должен быть термостабильным, т.е. при нагреве рабочего раствора до 130 °С эффективность действия должна быть не ниже 80%;
- 4) эффективность ИС относительно коррозионной активности среды должна определяться скоростью коррозии сталей X18H19T и Ст3 в рабочем растворе не более 0,05 мм/год.

Для ингибирования солеотложения в процессе нефтедобычи применяют в основном такие технологии, как:

- непрерывная подача ИС в межтрубное пространство скважин с использованием дозирующих устройств;
- периодическое дозирование ИС в межтрубное пространство скважины;
- закачка ИС в призабойную зону пласта для его последующего пролонгированного выноса в ствол скважины;
- введение ИС в закачиваемую воду, предназначенную для поддержания пластового давления.

Коррозионное состояние оборудования

В связи с вышеизложенным при нефтедобыче первостепенным вопросом является коррозионное состояние оборудования, его защита от разрушения и продление сроков эксплуатации [3, 17, 18].

Коррозия оборудования в нефтепромысловых системах является электрохимической и обусловлена присутствием в добываемой продукции минерализованной водной фазы, а в ней — коррозионно-активных газов: кислорода, сероводорода и углекислого газа.

Помимо солевых отложений на коррозию оборудования большое влияние оказывают механические примеси, содержащиеся в перекачиваемых по промысловым трубопроводам жидкостях. При малых скоростях течения перекачиваемых сред происходит расслоение нефтяных эмульсий с образованием водного подслоя (в системе нефтесбора), вынос механических примесей и их последующее осаждение на стенках труб. В этих случаях идет усиление коррозии за счет возникновения и функционирования гальванопар «металл трубы — отложения» [2]. Механические примеси инициируют локальное разрушение металла внутренней поверхности труб.

Скорость и распределение коррозии подземного и наземного оборудования скважин определяют следующие факторы:

- тип скважины и способ добычи нефти;
- производительность и режим движения в скважине газожидкостной смеси;
- давление на забое и устье скважины и распределение температуры по ее стволу;
- уровень жидкости и состав газо-воздушной среды в кольцевом (затрубном) пространстве скважины;
- состав и свойства добываемой нефти;
- состав и свойства извлекаемой вместе с нефтью пластовой воды;
- состав и свойства попутного нефтяного газа и содержание в нем коррозионно-активных примесей (H_2S , CO_2 и др.);

• соотношение нефти и воды в добываемой продукции и характер распределения этих фаз друг в друге;

• образование защитных пленок на металлической поверхности из органического и неорганического материала (парафин, смолы, сульфид железа, карбонаты кальция, магния и железа),

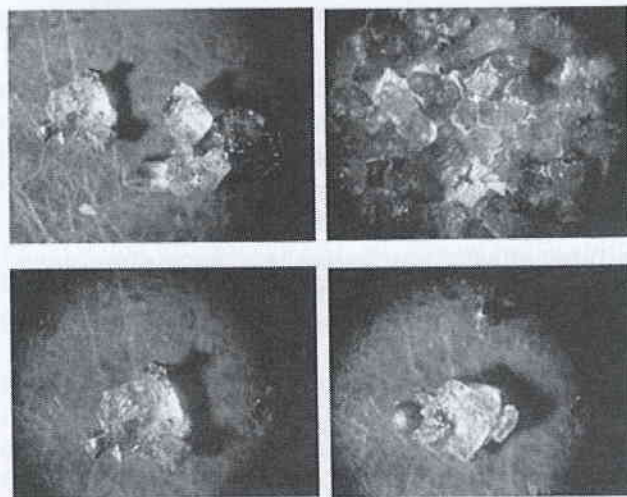
• наличие абразивных частиц в потоке жидкости (песок, сульфид железа, кристаллы солей, глина и др.);

• проявление жизнедеятельности бактерий.

Интенсивность развития коррозии зависит от концентрации и компонентного состава примесей. В зависимости от содержания определенных химических веществ коррозионные среды нефтяных промыслов классифицированы по степени их коррозионного воздействия на оборудование (РД 39-01471-03-362—86 [19]).

Методы защиты от коррозии

Для борьбы с коррозией в нефтедобывающей промышленности используют различные методы защиты. Технологические методы основаны на создании и поддержании коррозионно-безопасных условий эксплуатации конкретного вида оборудования. К ним относятся создание эмульсионных режимов течения, исключающих выделение воды в отдельную фазу, в трубопроводах при обводненности транспортируемой продукции менее 40% (об.) и предварительный сброс воды, отдельный транспорт водной и углеводородной фаз от скважин до пунктов сбора и др. Важными мероприятиями для существенного продления сроков службы оборудования являются подбор и использование коррозионностойких сталей и сплавов, неметаллических материалов, защитных покрытий и т.п. [3].



Кристаллы солей в нефти

К химическим методам относится применение ингибиторов коррозии (ИК) [20]. В нефтегазодобывающей промышленности общепринято деление ИК на нефтерастворимые, водорастворимые и вододиспергируемые. Такое деление, вообще говоря, условно. Органические ИК, представляющие собой смесь высокомолекулярных веществ, как правило, частично растворимы в нефти, в то время как ИК, называемые водорастворимыми, чаще всего образуют с водой не истинные, а коллоидные растворы.

Различие между водорастворимыми и вододиспергируемыми ИК заключается, главным образом, в размере коллоидных частиц и величине коэффициента распределения ИК между нефтью и водой (нефтерастворимые ИК практически нерастворимы в воде, даже коллоидно). Поскольку в нефтепромысловых системах присутствуют две несмешивающиеся между собой жидкие фазы — водная и углеводородная, то коллоидно-растворимые в воде ИК распределяются между ними в определенном соотношении, зависящем от физико-химических свойств ИК, нефти и воды [3].

Современные ингибиторы коррозии для нефтегазодобывающей промышленности представляют собой раствор одного или нескольких органических соединений, обладающих высокими защитными свойствами (так называемые активные основы), в углеводородном или водно-спиртовом растворителе [19, 20—22]. В качестве активных основ используют имидазолины, первичные амины, диамины, амидоамины, димеризованные амидоамины, четвертичные аммониевые основания, оксиэтилированные первичные амины, алкилпиридины, жирные кислоты, фосфатированные сложные эфиры и др. Активной основы в товарных формах ИК может быть до 60% (мас.) (обычно 10—30% (мас.)).

Кроме активной основы и растворителя, ИК могут содержать различные добавки, обеспечивающие доведение физико-химических свойств продукта до заданных значений. Добавками регулируют pH, плотность, вязкость, диспергируемость и др.

Особенности добычи нефти при контурном заводнении в ОАО «Сургутнефтегаз»

На примере ОАО «Сургутнефтегаз» рассмотрим некоторые особенности добычи нефти при применении заводнения и проблемы, которые возникают на нефтепромыслах и в последствии при переработке нефти.

Высокая агрессивность продукции ОАО «Сургутнефтегаз» — одна из основных причин преждевременного выхода из строя оборудования.

Наиболее агрессивны обводненная нефть (степень обводненности составляет 90—96%) и сточные воды (речные, озерные), используемые для поддержания пластового давления. Срок службы трубопроводов закачки в пласт сточной воды в ряде случаев составляет 1,5—2 года вместо планируемых 10—15 лет. Ежегодно происходит более 3000 отказов трубопроводов системы сбора нефти по причине внутренней коррозии. Аварийность трубопроводов приводит к значительным потерям нефти и загрязнению окружающей среды.

Основным фактором, влияющим на коррозионность среды, является соотношение нефти и воды [23, 24]. Анализ причин значительного числа отказов трубопроводов и водоводов низкого и высокого пластового давления на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз» показал, что аварийные ситуации возникают в трубопроводах, по которым транспортируется нефть с обводненностью более 5—60% и скоростью течения 0,1—1,0 м/с. Все прорывы происходят в местах с расслоенным течением нефтяной эмульсии, т.е. в условиях выделения ее из водной фазы.

Для внутренних поверхностей труб характерна сплошная и локальная коррозия в виде питтингов (точечная коррозия) и канавок (канавочная коррозия). Локальные разрушения происходят в результате воздействия многих факторов: микроорганизмов, ионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , pH, минеральных частиц, высокого давления в трубопроводе, содержания CO_2 , H_2S и O_2 , степени обводненности нефти и т.д. Особенно интенсивно коррозия развивается в зонах сварных соединений. Согласно исследованиям, на внутренних поверхностях труб коррозионные слои состоят из оксидов железа и сульфидов.

Дифрактограммы продуктов на внутренних поверхностях труб показали в отложениях наличие углерода со структурой графита, сульфида железа, CaCO_3 и CaSO_4 . Углеводородные осадки представлены асфальтенами, смолами, парафинами. Накопление вязко-твердых парафинов благоприятствует зарождению и развитию язвенной коррозии, приводящей к сквозным отверстиям. Присутствующая в нефти вода скапливается под твердыми отложениями и насыщается активными компонентами серы и хлора, что также усиливает коррозию, разрушающую поверхности [23].

Талаканское нефтегазоконденсатное месторождение

Талаканское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ) — одно из крупнейших новых

российских месторождений нефти. Его извлекаемые запасы нефти по категории С1 составляют 115 млн т, запасы газа — 47 млрд м³, газового конденсата — 375 тыс. т. Это составляет примерно 27,2% от всех извлекаемых запасов нефти Западной Якутии. Месторождение имеет существенные положительные параметры: нефть залегает на глубине до 1200 м, что бывает довольно редко [24].

Талакан подключен к меганефтепроводу «Восточная Сибирь—Тихий океан», по которому якутская нефть может легко попасть на рынки стран азиатско-тихоокеанского региона. В связи с этим перспективы развития месторождения очень обширны. Однако талаканская нефть имеет свои особенности по составу и физико-химическим характеристикам, что необходимо учитывать при ее подготовке к переработке и разработке антикоррозионных мероприятий по защите оборудования.

В пробах добываемой нефти практически отсутствует пластовая вода, количество механических примесей незначительно. По содержанию смол и асфальтенов талаканские нефти несколько отличаются от западносибирских и могут быть отнесены к смолистым, а по содержанию парафинов они не являются уникальными. По массовому содержанию S они относятся к малосернистым нефтям (до 0,60%), максимальное массовое содержание S меркаптановой — 0,02%, что в ≈ 10 раз меньше, чем в нефтях Башкирии и Татарстана [24].

Поскольку в нефти Талаканского НГКМ содержатся в основном хлориды кальция и магния, при ее подогреве в присутствии даже следов воды происходит гидролиз хлоридов с выделением сильного коррозионного агента — HCl, что является основной причиной коррозии, вызывающей осложнения при подготовке, хранении, перекачке и переработке нефти Талаканского НГКМ [25]. Таким образом, повышенная коррозионная активность нефти Талаканского НГКМ обусловлена не наличием в ней низкомолекулярных меркаптанов, а специфическим составом солей, способных при гидролизе выделять HCl. Эти особенности нефтей должны быть учтены в процессах их промысловой подготовки и дальнейшей переработки [25].

До 2005 г. Талаканское месторождение находилось в безводном периоде эксплуатации, т.е. в условиях отсутствия непосредственного воздействия на залежи нагнетаемых вод. Особенность находящегося в начальном, безводном периоде эксплуатации месторождения состояла в том, что при малом содержании пластовой воды в нефти отмечается высокое содержание хлоридов. Результаты анализов нефти позволяют сделать вывод, что

со временем на Талаканском НГКМ происходит скачкообразное увеличение содержания хлоридов в добываемой нефти при отсутствии или очень незначительном (следовом) содержании в ней воды.

До 2000 г. содержание солей в товарной нефти находилось в пределах 60—80 мг/л. В 2000 г. был отмечен его рост до 300 мг/л с преобладанием среднего содержания солей в пределах 40—200 мг/л, но наблюдалось повышение содержания солей до 1500 мг/л. В 2004 г. такой уровень солей отмечался многократно для целого ряда скважин. Зафиксированы более высокие значения — 5000 мг/л солей и более. При этом содержание воды изменялось от следовых значений до 0,4% (об.). Отмечаемые скачки в содержании воды и солей не были связаны с производительностью скважин и с проведением кислотных обработок.

С 2005 г. на месторождении стали применять холодное заводнение. Для поддержания ППД закачивали воду из артезианских скважин, которая отличается значительной минерализацией (содержание, мг/дм³, рН = 7,6): сухой остаток — 640,0; Ca²⁺ — 107,2; Mg²⁺ — 54,1; Cl[−] — 25,6; SO₄^{2−} — 158,0; S^{2−} — отс.; CO₃^{2−} — отс.

В 2009 г. за счет ввода в эксплуатацию новых скважин содержание солей в сырой нефти периодически возрастало до более чем 1600 мг/л, но наметившаяся тенденция к снижению содержания хлоридов сохранилась, отмечался рост обводненности нефти — от 0,1 до 3,0% (об.).

При исследовании как выделенных кристаллических солей, так и водных вытяжек из проб талаканской нефти установлено, что в их состав входят преимущественно хлориды кальция, магния и натрия (рисунок и табл. 1). В значительно меньших количествах в них содержатся хлориды и сульфаты железа. Методом рентгеновского микроанализа исследован состав солей, экстрагированных из проб нефти. Установлено, что на долю Ca, Na, S и Cl приходится $\geq 90\%$ (мас.), при этом содержание каждого из них $\geq 15\%$ (мас.). Fe и K содержатся от 1 до 10%, а примеси (Al и Mg) составляют $\approx 1\%$.

Хлориды Mg²⁺ и Ca²⁺ подвергаются заметному гидролизу при температурах > 120 — 150 °C, NaCl практически не гидролизует. В связи с этим коррозию можно ожидать в условиях работы электрообессоливающих установок (если в электродегидрататорах $t > 120$ °C) и установок первичной переработки нефти (АТ, АВТ), методы борьбы с которой известны и широко внедрены в нефтеперерабатывающей промышленности.

В [25—27] отмечается, что неорганические соли не растворяются в нефти, а наблюдаемые

1. Пример катионно-анионного состава водных вытяжек из проб нефти Талаканского НГКМ

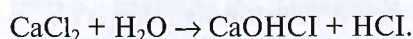
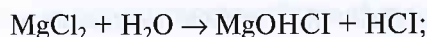
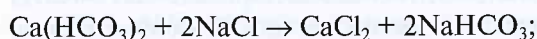
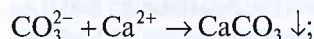
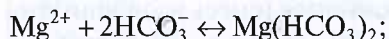
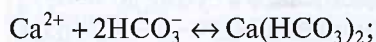
Проба	Определяемые компоненты, мг/дм ³								
	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe	Na
Водная вытяжка из нефти (проба от 24.07.04 г. скважина № 179-006)	4,15	32,08	6,48	отс.	отс.	343,9	1,84	0,04	255,3
В пересчете на нефть		80,4	16,2	отс.	отс.	859,75	4,6	0,1	638,25

их относительно высокие концентрации связаны с присутствием в ней следов пластовой воды или же присутствием солей в виде кристаллов, которые не успели осесть из-за высокой вязкости нефти и тонкодисперсности самих кристаллов. Засоление безводных нефтей объясняется захватом с нефтью небольших количеств минерализованной погребенной воды, скоплением части ее на забоях и периодическом выбросе. В процессе дегазирования нефти при ее подъеме в стволах скважин вода частично испаряется, ее пары смешиваются с отделяющимся газом [28–30].

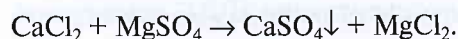
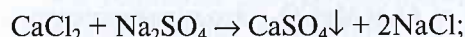
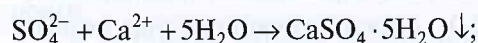
Этот вывод подтвержден при исследовании нефтей Кулешовского месторождения. Так, в герметично отобранных глубинных пробах из пяти скважин установлено присутствие воды, содержание которой уменьшилось после дегазирования нефти. Вторым подтверждением происходящего частичного испарения воды при дегазировании нефти является обычное присутствие гидратов в сепарированном газе. Проведенный анализ гидрата, выпавшего после промыслового гидроциклонного сепаратора, показал, что он состоит практически из дистиллированной воды [28]. По нашим данным талаканская нефть является малообводненной, содержание воды по скважинам меняется от следовых значений до 1,8% (об.). С водой нефть образует достаточно стойкую эмульсию, которая не разрушается при обычном отстаивании.

Анализ результатов за последние годы свидетельствует о тенденции к увеличению как содержания хлоридов, так и воды в нефтях по всем добывающим предприятиям НГДУ «Талаканнефть». По мере эксплуатации месторождения меняется и солевой состав воды. Вызвано это смешением подтоварной воды и воды, добываемой из водозаборных скважин. По мере закачивания смешанной воды происходит изменение ионного состава пластовой воды за счет нескольких факторов.

Пластовая + артезианская вода:

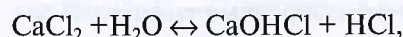
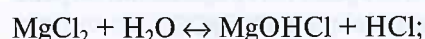


Пластовая + подтоварная вода:

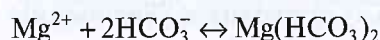
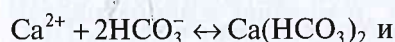


Можно предположить, что при закачке подтоварной воды происходит вымывание Na⁺ и K⁺ из галита коллектора и протекание различных обменных реакций, реакций гидролиза и т.п., влияющих на ионный состав, выпадение и растворимость осадков, а также физико-химические свойства и pH среды.

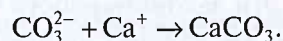
Помимо реакций гидролиза солей магния и кальция:



ионы раствора и образующегося осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора: OH⁻, H⁺, собственными ионами, посторонними веществами. Анализ подтоварных вод свидетельствует о том, что при их смешении с артезианской водой возможно протекание реакций, приведенных ниже. При наличии в пластовых/подтоварных водах одновременно Ca²⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ образуются непрочные растворимые бикарбонаты кальция и магния, равновесное содержание которых также поддерживается за счет свободного CO₂:



и далее:



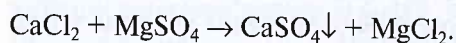
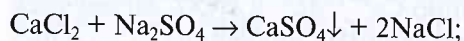
Однако при увеличении pH равновесие должно смещаться в сторону образования CaCO₃, и, возможно, образования кальциевых отложений.

В принципе, любое нарушение равновесия, направленное на уменьшение растворимости карбоната магния, снижает растворимость CaCO_3 , как менее растворимого. Он первым начинает выпадать в осадок, что приводит к уменьшению содержания карбонат-ионов в воде. Поэтому, несмотря на существенное нарушение условий карбонатного равновесия, из пластовых/подтоварных вод, содержащих ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обычно выпадает CaCO_3 .

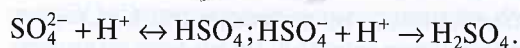
Карбонат магния выпадает в осадок до CaCO_3 , если происходит смешение вод, одна из которых, содержащая ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} , находится в равновесном состоянии, а другая обогащена Mg^{2+} . В кислой среде смешение карбонатного равновесия происходит в сторону образования гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-), способствующего частичному растворению CaCO_3 и MgCO_3 . Это характеризуется увеличением концентрации HCO_3^- в пластовой воде.

Анализ проб свидетельствует о наличии H_2CO_3 , но при постоянных давлении и температуре различные ее формы в водных растворах находятся в динамическом равновесии между собой. Пересыщение раствора солью из-за изменения давления и температуры или смешения вод одного типа, но с разной концентрацией ионов (смешение воды, содержащей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, с водой высокой температуры) сдвигает равновесие реакции вправо и образуется малорастворимый CaCO_3 .

Вода, закачиваемая в нефтяные залежи, по солевому составу отличается от пластовых вод этих залежей. Эта вода содержит сульфаты, а вода пластов насыщена хлоркальциевой водой, т.е. содержит повышенное количество Ca^{2+} , в порах пласта в результате их смешения может образоваться гипс, выпадающий в осадок в виде кристаллов. Схемы возможных реакций образования твердых осадков приведены ниже:



Величина предельной растворимости CaSO_4 зависит от химического состава раствора. Присутствие в воде CaCl_2 приводит к увеличению предельной растворимости CaSO_4 , при малых концентрациях CaCl_2 и значительных концентрациях NaCl предельная растворимость CaSO_4 выше, чем в дистиллированной воде. Эти закономерности присущи и пластовым водам. Также могут протекать конкурирующие реакции:



При смешении подтоварной воды с артезианской велика вероятность обменной реакции между $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и NaCl с образованием CaCl_2 .

Вероятнее всего, pH раствора будет понижаться в результате гидролиза MgCl_2 , который начинает активизироваться при добавлении артезианской воды. При контакте с пластовой хлоридно-кальциевой водой возможно выпадение карбонатов Ca^{2+} и железа. Подтверждением протекания подобного рода реакций служат результаты анализа отложений, отобранных с разных участков трубопроводов, по которым перекачиваются водные потоки. Так, на центральном пункте подготовки нефти (ЦППН) в начальный период при пуске насосов отмечались забивки отложениями белого цвета. Основу этих отложений составляли оксиды железа (~52%), CaCl_2 , MgCl_2 (~20%) с примесью сульфатов и карбонатов кальция и магния.

Нефть Талаканского НГКМ имеет кислую реакцию (значения pH водной вытяжки преимущественно 3,6—4,5). Наблюдается корреляция кислотных чисел и C_{Cl^-} в соответствующих пробах нефти. Сравнение с данными, полученными по указанным показателям для западносибирской нефти с $\text{C}_{\text{Cl}^-} \leq 100$ мг/л, показывает, что они мало отличаются от кислотных чисел проб нефти Талаканского НГКМ с близким содержанием хлоридов (80—130 мг/л).

По содержанию смол и асфальтенов талаканская нефть несколько отличается от западносибирских и может быть отнесена к смолистым, а по содержанию парафинов не является уникальной. Наличие в некоторых пробах нефти солей в виде взвешенных твердых частиц, а также мелкодисперсных высокосолёных глобул пластовой воды, покрытых бронирующими оболочками из асфальтено-смолистых компонентов нефти, способно значительно осложнить процесс промысловой подготовки.

Нефть Талаканского НГКМ — малосернистая (серы общей до 0,5% (мас.)), парафинистая (содержание парафина — 1,8—1,9% (мас.)) и смолистая (содержание смол силикагелевых — 9,4—10,0% (мас.), асфальтенов — до 0,1% (мас.)). Технологический индекс нефти по ОСТ 38.01197—80 — «1.3.1.2.2». Нефть Талаканского НГКМ по содержанию H_2S и легких меркаптанов в соответствии с ГОСТ Р 51858—2002 относится к 1 виду — массовая доля $\text{H}_2\text{S} \leq 20$ мг/л, массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме до 40 мг/л. Для сравнения: западносибирская нефть содержит не более 5 мг/л меркаптанов (смесь изопропилтиола, трет-бутилтиола и 2-бутантиола). При этом на этапах извлечения из скважин, 1-й и 2-й ступе-

нях сепарации, сборных резервуаров на промысле и товарных резервуаров на нефтебазе п. Витим содержание легких меркаптанов в нефти практически одинаково.

Суммарное содержание легких меркаптанов не превышает 25 мг/л, в том числе метил- и этилмеркаптанов — не более 2—3 мг/л при норме не более 40 мг/л. Это означает, что на данном этапе эксплуатации месторождения отсутствует необходимость использования на стадии первичной подготовки нефти дополнительных мероприятий по снижению содержания легких меркаптанов, т.е. говорит о нецелесообразности демеркаптанизации нефти.

Из топливных фракций методом щелочной обработки выделены концентраты сернистых соединений, которые исследовались с помощью хромато-масс-спектрометра фирмы «Hewlett-Packard», в состав которого входят газовый хроматограф HP-5890 series 2, масс-селективный детектор HP-5972 и рабочая станция с программным обеспечением для обработки данных и базами масс-спектральной информации NIST98.L и WILEY138.L. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке HP-5 длиной 30 м с температурной программой 30 °C (5 мин) — 5 °C/мин — 150 °C (10 мин). Температура инжектора — 280 °C, детектора — 280 °C. Хроматограммы образцов регистрировали по полному ионному току в диапазоне масс от 35 до 650 у.е.

Идентификацию примесей в образцах проводили сравнением масс-спектров разделенных компонентов смеси с масс-спектрами, содержащимися в компьютерных библиотеках NIST98.L и WILEY138.L, и расчетным путем. Количественные данные о составе исследованных проб рассчитаны методом внутренней нормализации без градуировки масс-селективного детектора по идентифицированным компонентам (табл. 2). При анализе выделенных из талаканской нефти фракций установлено, что прямогонные бензиновые фракции содержат меркаптановую серу и характеризуются низким октановым числом.

Керосиновая фракция 120—240 °C (топливо ТС-1) по основным показателям качества соот-

ветствует требованиям ГОСТ 10227 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия», но содержит 0,018—0,020% меркаптанов, тогда как их содержание не должно превышать 0,005%. Дизельные дистилляты по основным показателям качества, за исключением показателя «содержание меркаптановой серы», соответствуют требованиям ГОСТ. В результате исследований выделенных из проб сырой и обессоленной нефти бензинового (НК — 120 °C), керосинового (120—240 °C) и дизельного (240—300 °C) дистиллятов установлено:

- меркаптановые углеводороды неравномерно распределяются по фракциям талаканской нефти, наибольшее их количество концентрируется в керосиновом и дизельном дистиллятах (163—179 ppm);

- в условиях работы оборудования центра подготовки сырья меркаптаны достаточно термостабильны: их содержание во фракциях сырой и обессоленной нефти практически одинаково;

- в отобранных пробах нефти и фракциях, выделенных из них, отсутствуют легкие меркаптаны C_1 — C_2 , что обусловлено удалением их с газовой фазой в процессе первичной подготовки, транспортировки и хранения.

Представленные на исследование пробы нефти различаются по характеру распределения сернистых соединений по узким фракциям:

- в бензиновых дистиллятах (НК — 120 °C) сернистые соединения представлены только меркаптанами C_3 — C_4 и легкими диалкилсульфидами;

- в керосиновых фракциях (120—240 °C) обнаружен более широкий спектр сернистых соединений, включающий в себя, кроме меркаптанов и сульфидов, соединения тиюфеновой структуры. Меркаптановые углеводороды представлены соединениями с более высокой молекулярной массой, большая доля в них приходится на меркаптаны C_5 — C_6 .

Как в бензиновых, так и в керосиновых фракциях большая доля общей серы приходится на сульфидные соединения — легкие алкил- и диалкилсульфиды, обладающие специфическим резким меркаптановым запахом и, как и меркаптаны, оказывающие вредное воздействие на организм

2. Содержание меркаптановых углеводородов в топливных дистиллятах талаканской нефти

Предел выкипания фракции, °C	Содержание меркаптанов, ppm		
	Вход на центральную перекачивающую станцию	Выход с 1-й ступени обессоливания/обезвоживания	Выход со 2-й ступени обессоливания/обезвоживания
НК-120	137	143	134
120—240	170	176	166
240—300	163	179	166

человека. Ввиду невысокого общего содержания сернистых соединений в топливных дистиллятах их выделение, концентрирование и особенно идентификация затруднительны, поэтому в спектрах дизельных фракций (240—300 °С) удалось идентифицировать только сернистые соединения тиофеновой природы.

Таким образом, прямогонные керосиновые и дизельные фракции из талаканской нефти для получения из них соответствующих товарных топлив должны подвергаться гидроочистке в условиях НПЗ, что не отличается от традиционной практики переработки товарной западносибирской нефти.

Коррозионные разрушения и система защиты оборудования добычи, подготовки и переработки нефти Талаканского НГКМ

Процесс обессоливания нефти Талаканского НГКМ, связанный с ее особенностями, детально изучен нами в двух направлениях:

- подготовка нефти на промысле до уровня, соответствующего I группе качества по ГОСТ Р 51858—2002 «Нефть. Общие технические условия» (доля воды $\leq 0,5\%$ (об.), концентрация хлоридов ≤ 100 мг/л);
- подготовка нефти для переработки на установке получения битумов.

Подготовка проб нефти, содержащих хлористые соли в количестве ≤ 200 мг/л, не вызвала особых затруднений. Для этих проб при расходе промывной воды 5—10% (мас.), деэмульгатора 6—25 г/т и температуре обработки 40 °С достигнута высокая степень обессоливания — до 85%. При увеличении содержания хлоридов в нефти до 300—400 мг/л при аналогичных условиях обработки степень обессоливания $\leq 62\%$.

При моделировании обессоливания пробы нефти из скважины № 179-006 (табл. 3) установлено, что увеличение расхода промывочной воды и деэмульгатора, повышение температуры процесса, интенсивности перемешивания не позволяет

добиться снижения содержания хлоридов солей до уровня менее 100 мг/л даже при неоднократной обработке. Одна из причин — малый размер глобул, взвешенных в объеме нефти. Столкновение этих глобул с крупными каплями промывочной воды и слияние становится невозможным, так как капли малых размеров легко увлекаются потоками нефти, обтекающими более крупные капли при их движении.

При отстаивании и транспортировке пластовых жидкостей под действием деэмульгаторов происходит разрушение эмульсии и выделение водной фазы. На низинных участках трубопроводов, перекачивающих сырые нефти, отделившаяся пластовая вода может накапливаться. В этих условиях происходит значительное усиление коррозии металла, что часто приводит к сквозным разрушениям металла трубопроводов.

При подготовке нефти Талаканского НГКМ, соответствующей I группе качества, обеспечивается степень обессоливания до 85% (при содержании солей до 200 мг/л) однократной промывкой водой с $t = 40$ °С, расходе промывной воды 5—10% (мас.) на сырье, а деэмульгатора Геркулес 1017 — 6—25 г/т. При содержании солей до 300—400 мг/л степень обессоливания в тех же условиях $\leq 62\%$ при остаточном уровне солей > 100 мг/л. При содержании солей более 500 мг/л одноступенчатой промывки недостаточно. Для отработки устойчивого режима подготовки нефти проведены промышленные испытания с оптимизацией параметров процесса и выполнена математическая обработка с выбором тех параметров режима, при которых обессоленная нефть соответствовала I группе качества по ГОСТ Р 51858—2002.

Задача выбора оптимальных параметров режима обессоливания упрощается при обобщении данных по составу нефти с последующей их математической обработкой и расчетным определением требуемого оптимального количества деэмульгатора на основе аппроксимации этих данных.

3. Влияние различных вариантов обработки проб сырой нефти Талаканского НГКМ (скважина № 179-006 от 24.07.04) на остаточное содержание в них хлористых солей и % (мас.) воды

Расход деэмульгатора, г/т	Расход промывной воды, % (мас.)	Время перемешивания, мин	Время отстаивания, мин	Содержание остаточной воды, % (мас.)	Содержание солей, мг/л
10	25	15	60	0,47	992,8/29,9
25	10 + 10	15 + 15	60 + 60	1,07	1159,2/18,1
50	20 + 10	15 + 15	60 + 60	1,07	939,5/33,7
20	50	15	60	7,83	1131,8/20,1
40	50	10	60	—	643,8/54,56

Примечание: исходное содержание солей в нефти — 1416,9 мг/л, воды — 0,66% (мас.).

Аппроксимация дает возможность в условиях значительного разброса характеристик нефти получить усредненный результат, наиболее близкий к оптимальному.

Прямая алгебраическая обработка результатов эксперимента

Осуществляется по векторно-матричному полиномиальному уравнению:

$$Y_p = XB, \quad (1)$$

где Y_p — столбцовый (или строчный) вектор размерности $m \times 1$ (m — количество проведенных в эксперименте опытов) расчетных количеств деэмульгатора;

$$Y_p = \begin{pmatrix} y_{p1} \\ y_{p1} \\ \vdots \\ y_{pm} \end{pmatrix},$$

X — матрица результатов измерения содержания примесей в нефти размерности $m \times n$ (n — количество переменных и их производных — линейных, квадратичных, кубических и т.д. составляющих); B — вектор аппроксимационных коэффициентов полиномиальной зависимости размерности $m \times 1$, определяемый из исходного уравнения как

$$B = X^{-1}Y_p, \quad (2)$$

где Y_p — вектор использованного в экспериментах количества деэмульгатора; X^{-1} — обратная матрица результатов измерения содержания примесей в нефти

$$Y_p = \begin{pmatrix} y_{p1} \\ y_{p2} \\ \vdots \\ y_{pm} \end{pmatrix}.$$

Развернутый вид уравнения (1) для случая аппроксимации полиномом 2-й степени:

$$\begin{pmatrix} y_{p1} \\ y_{p1} \\ \vdots \\ y_{pm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1k}^2 & \dots & x_{1n}^2 \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2k}^2 & \dots & x_{2n}^2 \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \dots & x_{mk}^2 & \dots & x_{mn}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Аппроксимация по данным уравнениям считается адекватной, если ее ошибка $\delta = Y_p - Y_p$ близка к нулю или к какому-либо заранее заданному пределу. На практике применение расчетных выражений (1), (2) и (3) не отличается высокой достоверностью результатов по следующим причинам:

- получение обратной матрицы X^{-1} осложняется плохой обусловленностью исходной матрицы X в большинстве случаев (определитель Δ близок к 0);
- исходная матрица X должна быть квадратной (с размерностью $n \times n$), т.е. количество измеренных экспериментально входных параметров (примесей в нефти) должно быть одинаковым с количеством проведенных экспериментов (иначе транспонировать исходную матрицу X в обратную X^{-1} невозможно).

Существенно более высокой достоверностью отличаются результаты аппроксимации в случае использования специального приема — предварительного разложения матрицы X на три составляющих с последующим их использованием в определенном порядке в качестве матрицы X^{-1} . Данное разложение называется «сингулярным» и реализуется с помощью оператора «SVD» известной векторно-матричной лаборатории «Matlab».

Метод обеспечивает минимум ошибок при точности, многократно превышающей точность других методов аппроксимации, и применим для матриц любого типа и размерности, что позволяет при минимальном наборе контролируемых параметров оперировать с неограниченным количеством экспериментальных данных и соответствующим повышением достоверности аппроксимации.

Примеры аппроксимационных расчетов

Качество аппроксимации существенно зависит от надлежащего выбора номенклатуры и компоновки экспериментальных результатов в группы, содержащие сочетания нескольких параметров. Так, если выбрать в качестве операндов экспериментальные параметры $Y_{p, \text{э}} = Cl_{\text{вх}} [\text{мг/дм}^3]$ — содержание хлоридов в обессоленной нефти; $X1 = Cl_{\text{вх}} [\text{мг/дм}^3]$ — содержание хлоридов в сырой нефти; $X2 = T_{\text{н. вых}} [^\circ\text{C}]$ — температура нефти на выходе; $X3 = Q_{\text{в}} [\% (\text{об.})]$ — расход промывной воды; $X4 = Q_{\text{н}} [\text{м}^3/\text{ч}]$ — расход нефти на обессоливание, то ошибки аппроксимации значительны из-за хаотичности и нерегулярности изменения параметров по отношению друг к другу.

Если те же операнды представляют собой сочетания $Y_{p, \text{э}} = Q_{\text{дэм}} [\text{г/т}]$ — расход деэмульгатора; $X1 = Cl_{\text{вх}}/Cl_{\text{вых}}$; $X2 = Q_{\text{в}} Q_{\text{н}}/100 [\text{м}^3/\text{ч}]$; $X3 = Q_{\text{н}} [\text{м}^3/\text{ч}]$; $X4 = T_{\text{н. вых}} [^\circ\text{C}]$, (где $Cl_{\text{вых}} = 90 \text{ мг/дм}^3$ — нормативный показатель ГОСТ по допустимому содержанию хлора в нефти), то эта корректировка существенно улучшает характеристики регулярности между основными взаимодействующими параметрами — $Q_{\text{дэм}}$, $Cl_{\text{вх}}$, $Cl_{\text{вых}}$, при этом приемлемый результат в расчетах системы в целом может быть

получен при аппроксимации системы полиномом третьей степени.

Таким образом, для математического обоснования выбора характеристик обессоливания нефти путем аппроксимации экспериментальных данных необходима предварительная сортировка и обработка результатов эксперимента по физико-химическим, техническим и другим соображениям, а также их корректировка под требования нормативно-технической документации к процессу обессоливания. В этом случае при тщательном проведении данных предварительных процедур разница в расчетных и экспериментальных результатах не является ошибкой аппроксимации, а указывает на необходимость корректировки показателей режима в сторону, обоснованную полученными математическими зависимостями.

Предложенный нами метод аппроксимации любых экспериментальных результатов для достижения их адекватности определенным математическим зависимостям, осуществленной на основе надлежащего выбора входных и выходных переменных, может быть использован для оптимизации процесса подготовки нефти любого состава.

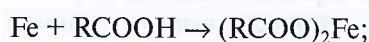
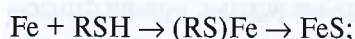
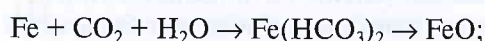
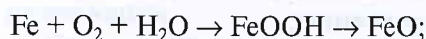
Коррозионная агрессивность нефти и продуктов ее переработки. Ингибиторная защита оборудования

Из талаканской нефти может быть получено 56,2% малосернистого мазута марки 40 (остаток — выше 350 °С, содержание S 0,67—0,73%, а по ГОСТ 10585 <3,5%) и 52,9% малосернистого мазута марки 100 (остаток — выше 370 °С, содержание S 0,70—0,75%). Вакуумный газойль 350—500 °С соответствует требованиям ТУ 38.1011304 на газойль марки «А», выход его составляет 29,9—30,8%. Суммарное потенциальное содержание базового масла с индексом вязкости 90 составляет 33,1—35,3% в расчете на нефть или 60,2—62,8%, считая на мазут выше 350 °С. В процессе окисления мазута талаканской нефти при $t = 245$ °С и 280 °С битум соответствует требованиям ГОСТ 22245—90

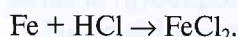
на битум марки БНД 200/300 с запасом качества по пенетрации при 0 °С (табл. 4). Это позволяет применять такой битум в районах с холодным климатом.

В трубопроводах центрального пункта подготовки нефти коррозионные процессы определяют основные реакции:

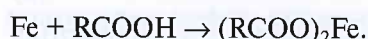
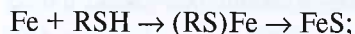
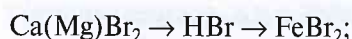
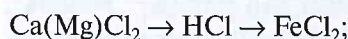
при $\text{pH} > 7$:



при $\text{pH} < 7$:



На установке первичной переработки и получения битумов коррозионные процессы при $t > 100$ °С определяют реакции:



Коррозивность нефти Талаканского НГКМ на стадии извлечения из скважин и из резервуаров определялась гравиметрическим методом при температуре окружающей среды в условиях постоянного перемешивания. Установлено, что нефть с низким содержанием воды (не более 0,03% (мас.)) обладает невысоким уровнем агрессивности (скорость общей коррозии до 0,1 мм/год). Таким образом, нефть Талаканского НГКМ с низким содержанием хлористых солей и воды по уровню агрессивности не отличается от традиционных западносибирских нефтей. Однако даже на углеродистой

4. Результаты лабораторных испытаний качества битумов из нефти Талаканского НГКМ

Показатели качества полученного битума	Из мазута талаканской нефти	Из гудрона западносибирской нефти (ООО «КИНЕФ»)	Требования ГОСТ 22245—90 на БНД200/300
Температура размягчения по КИШ, °С	39	47	Не ниже 35
Пенетрация, мм			
при 25 °С	255	80	201—300
при 0 °С	263	15	не менее 45
Индекс пенетрации	+0,8	—	+1

стали наблюдались питтинги — от зарождающегося до интенсивного с диаметром поражений от 0,129 до 0,388 мм и глубиной от 0,012 до 0,028 мм (за 24 ч испытаний). В этих условиях скорость коррозии металла может быть 4—10 мм/год.

Исследования коррозионности нефти в условиях, имитирующих работу термоотстойников, где происходит разрушение эмульсии и отделение водной фазы (искусственная смесь нефть—вода в соотношении 9:1 при t отстоя 40 °С), показали, что скорость коррозии по сравнению с безводными нефтями возрастает на порядок.

Мониторинг коррозии основных трубопроводов в центре подготовки сырья и на дожимной насосной станции показал, что:

- исходная малообводненная нефть обладает низкой коррозионностью: в диапазоне $t = 25—150$ °С скорость коррозии углеродистой стали в ней $\leq 0,02$ мм/год. Следовательно, на безводном этапе разработки Талаканского месторождения и существующем методе подготовки нефти на временных пунктах, где происходит только сбор, двухступенчатая дегазация нефти и отделение воды, применение ИК для трубопроводов и оборудования нецелесообразно;
- потоки сырой нефти на всех дожимных насосных станциях малоагрессивны, скорость коррозии в них $\leq 0,002$ мм/год;
- с увеличением обводненности нефти, а также при введении промывной воды при обессоливании на установке первичной подготовки нефти в количестве от 1,0 до 10% (об.) и раствора деэмульгатора с увеличением скорости потока агрессивность нефти возрастает до 1,4 мм/год;
- в потоке сырой нефти скорость коррозии весьма высока — 1,0—1,3 мм/год, что обусловлено ее повышенной обводненностью и/или значительным содержанием кислотных соединений;
- наибольшей коррозии подверглись образцы углеродистой стали по линиям воды и соляных стоков и по тракту сброса воды — до 8,7 мм/год, по тракту подтоварной воды — до 4,3 мм/год;
- значительной агрессивностью обладает пластовая вода — 1,46 мм/год;
- высокими скоростями коррозии 0,6—3,7 мм/год, характеризуются потоки по трубопроводам солевых растворов.

Для противокоррозионной защиты оборудования центра подготовки сырья рекомендовано ингибирование потока сырой нефти (в частности, ИК 9701). Испытания показали его высокую эффективность ($Z \approx 90\%$ при дозировках 20—30 г/м³ нефти).

Высокой агрессивностью обладает промывная вода, особенно на выходе из теплообменника подогрева — скорость коррозии стабильно превышает 1 мм/год с периодическим увеличением выше 1,5 мм/год. Кроме того, она имеет склонность к образованию карбонатных отложений, что ухудшает эксплуатационные характеристики теплообменника подогрева.

Для предотвращения образования отложений и противокоррозионной защиты теплообменного оборудования, а также трубопроводов обвязки рекомендовано применение ингибирующей композиции, состоящей из ИС (стабилизатора) и ИК, и рассмотрение вопроса об изменении материального исполнения трубопроводов — замены на сталь 10X17H13M2T.

Эффективность ИК в большой степени зависит от работоспособности системы контроля, важной частью которой является правильный выбор конструкции, места установки и квалифицированное обслуживание коррозионных зондов. Поэтому на всех контролируемых потоках были установлены штатные зонды единой конструкции с обустройством площадок для их обслуживания и разработана инструкция по правилам их эксплуатации. Поскольку в состав солей входят преимущественно CaCl_2 и MgCl_2 , коррозия наиболее вероятна при $t > 120—150$ °С, т.е. в условиях работы установок первичной переработки нефти на НПЗ.

Организация системы защиты от коррозии оборудования установки первичной переработки нефти и получения битума основана на применении химико-технологических методов, таких как обессоливание и обезвоживание сырой нефти с применением деэмульгаторов, защелачивание обессоленной нефти и подача ингибирующей композиции (аминный нейтрализатор + пленкообразующий ИК) в шлемовую линию атмосферной колонны.

Опытно-промышленными испытаниями установлено влияние параметров режима на качественные характеристики обессоливания и обезвоживания нефти:

- эффективность обессоливания увеличивается при интенсификации перемешивания нефти с промывной водой;
- эффективность обезвоживания увеличивается при повышении напряжения электростатического напряжения в электродегидраторах.

В результате достигнуты проектные показатели работы блока ЭЛОУ по рекомендованным технологическим режимам — содержание хлористых солей снижено до 2—3 мг/дм³, воды — до 0,1—0,2%. Отработаны и установлены нормы расхода реаген-

тов, обеспечивающие эффективную защиту оборудования атмосферного блока (в г/т): щелочь — 10—13; ингибитор Додиген 481 — 5—6; нейтрализатор Додикор 1830/Геркулес 54505 — 22—24/38—40. Для уменьшения солеотложений используется ингибитор Л-3002 Б (продукт на основе НТФ-кислоты) в количестве 12,5 г/т воды.

В результате анализа технологического режима обращено внимание на эксплуатацию атмосферной колонны, температура верха которой поддерживалась в диапазоне 103—115 °С. В этих условиях конденсация паров и образование агрессивных растворов НСІ происходит на внутренней поверхности шлема колонны и верхних тарелках. Для защиты внутренних устройств колонны часть подаваемого раствора нейтрализатора направляется в линию бензинового орошения, что позволяет снизить скорость коррозии в шлеме колонны в 2—4 раза; после перехода на двухпозиционную подачу нейтрализатора среднее содержание хлоридов в дренажной воде снизилось на 25%.

Для снижения уровня остаточных хлоридов в обессоленной нефти до 3—5 мг/дм³ защелачивание сырой нефти проводится перед электродегидратором с постоянным расходом щелочи 2,0—2,5 г/т. При этом во избежание щелочного растрескивания теплообменного оборудования общий расход щелочи на обессоливание нефти поддерживается на уровне не более 10—13 г/т. Для предотвращения образования отложений на насосах подачи воды вводится ИС.

В результате постоянного мониторинга коррозии корпусов колонн, теплообменников и емкостей установки первичной переработки нефти и получения битумов из нефти Талаканского НГКМ установлено, что фактические скорости коррозии на большинстве измеренных зон аппаратов не превышают норм, установленных РТМ 26-02-39—84 «Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти (ЭЛОУ, АВТ, АТ, ЭЛОУ-АВТ)» — не более 0,1 мм/год.

Заключение

Современный этап развития нефтяной промышленности характеризуется значительными осложнениями условий добычи и эксплуатации большинства нефтепромыслов. В настоящее время около 80% всей нефти в РФ добывается с применением технологии холодного заводнения. В обзоре рассмотрены механизм образования солеотложений в оборудовании добычи нефти, вопросы про-

гнозирования, моделирования и предотвращения отложений и коррозионное состояние оборудования добычи и переработки нефти с высоким содержанием солей.

При разработке нефтяных месторождений с применением заводнения происходят гидрохимические изменения, сказывающиеся на формировании пластовых вод, добываемых попутно с нефтью. С закачкой воды в нефтяном пласте образуется сложная многокомпонентная система: закачиваемая вода—пластовая вода—нефть с растворенным газом—породы пласта. Содержание пластовой воды в скважинной продукции растёт и может достигать 95%.

В пластовых водах всегда растворено некоторое количество солей различного химического состава. Больше всего в воде содержится хлористых солей (до 80—90% от общего содержания). Количество солей, находящихся в нефти в кристаллическом виде, достигает 77%. Кристаллические соли находятся в тонкодисперсном состоянии, что существенно усложняет процесс подготовки нефти как на промыслах, так и нефтеперерабатывающих предприятиях.

На примере Талаканского НГКМ показано, что при разработке антикоррозионных мероприятий по защите оборудования необходимо учитывать особенности добычи нефти при применении контурного заводнения и переработке добываемой нефти на установке первичной переработки и получения битумов.

Разработана и внедрена система химико-технологической защиты оборудования добычи и установки переработки нефти и получения битумов. Она включает обессоливание и обезвоживание сырой нефти с применением деэмульгаторов, защелачивание обессоленной нефти (перед электродегидратором), подачу ингибирующей композиции в шлемовую линию атмосферной колонны (аминный нейтрализатор, в том числе с дополнительной подачей в линию бензинового орошения + пленкообразующий ИК) и дополнительную подачу в воду ИС. Для противокоррозионной защиты оборудования центра подготовки сырья внедрено ингибирование потока сырой нефти. Предложена методология выбора оптимальных параметров режима обессоливания нефти с высоким содержанием солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. М.: Орбита-М, 2004. 432 с.
2. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Хайдаков В.В. и др. Осложнения в нефтедобыче. Уфа: ООО «Изд-во НТЛ» Монография», 2003. 303 с.

3. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
4. Рузин Л.М., Морозюк О.А. Методы повышения нефтеотдачи пластов (Теория и практика): Учебное пособие. Ухта: УГТУ, 2014. 127 с.
5. Ланина Т.Д., Литвиненко В.И., Варфоломеев Б.Г. Процессы переработки пластовых вод месторождений углеводородов: Монография. Ухта: УГТУ, 2006. 172 с.
6. Кондрашева Н.К., Дубовиков О.А., Иванов И.И. и др. К вопросу о предварительной подготовке нефти к первичной переработке // Записки Горного института. 2014. Т. 210. С. 21–29.
7. Шангарева Л.А., Петухов А.В. Условия и особенности образования отложения солей на поздних стадиях разработки нефтяных месторождений // Записки Горного института. 2011. № 3. С. 112–115.
8. Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю., Портнягин А.С. Исследование процессов, происходящих при взаимодействии пластовой воды с высокоминерализованным агентом поддержания пластового давления // Нефтегазовое дело. 2007. Т. 1. С. 1–7.
9. Федорова А.Ф., Шиц Е.Ю. Методический комплекс по исследованию совместимости пластовых вод с высокоминерализованными агентами вытеснения нефти // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2011. № 2 (4). С. 1–8.
10. Бабикова А.И., Дорфман М.Б. Прогноз отложения сульфатных солей при закачке попутной воды // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2010. № 6. С. 63–11.
11. Кащавцев В.Е. Компьютерное моделирование прогнозных оценок отложений солей при добыче нефти // Нефтяное хозяйство. 2002. № 12. С. 73–75.
12. Камалетдинов Р.С. Обзор существующих методов предупреждения и борьбы с солеотложением в погружном оборудовании // Инженерная практика: пилотный выпуск. 2009. № 12. С. 12–15.
13. Шангарева Л.А. Методы предотвращения отложений солей в нефтяных скважинах // Сборник статей по материалам XXII Международной научно-практической конференции. Новосибирск. 2013. С. 163–167.
14. Sorbie K.S., Laing N. How Scale Inhibitors Work: Mechanisms of Selected Barium Sulphate Scale inhibitors Across a Wide Temperature Range // SPE Int. Symp. on Oilf. Scale, 26–27 May 2004, Aberdeen, UK. 2004. SPE Paper 87470-MS.
15. Tomson M.B., Fu G., Watson. M. A, Kan A.T. et al. Mechanisms of mineral scale inhibition // SPE Oilfield Scale Symp. 30–31 January 2002, Aberdeen, UK. 2002. SPE Paper 74656.
16. Hua Q.Z., Chang Ch.Y., Rong W.X. et al. Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid // Sci. China Ser. B-Chem, 2008. Vol. 51. No 7. P. 695–699.
17. Коробейникова Д.С. Исследование защитного эффекта от солеотложений, накапливающихся на поверхности нефтепромыслового оборудования с применением ингибиторов солеотложения комплексного действия // Материалы научно-практической конференции «Научные исследования: ключевые проблемы III тысячелетия». Научные исследования. 2016. № 6. С. 4–6.
18. Кочетов Д.М., Шапуров В.С. Коррозия оборудования нефтедобычи и проблемы промышленной безопасности // Научный журнал. 2004. № 4 (5). С. 22–24.
19. РД 39-01471-03-362–86. «Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции нефтяных месторождений». Введ. 01.03.1087. Актуализация 01.02. 2017.
20. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Т. 1. Основы теории и практики применения. Уфа: Реактив, 1997. 296 с.
21. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы в науке и образовании. 2014. № 6. С. 1–6.
22. Дмитриев Ю.К., Хайдарова Г.Р., Исламутдинова А.А. и др. Ингибитор коррозии на основе нефтепромысловых сред на основе азотсодержащих соединений и отходов хлорорганических производств // Нефтепереработка. Нефтехимия. 2015. Т. 13. № 4. С. 163–168.
23. Подопригора А.А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации // Вестник Югорского государственного университета. 2011. № 4 (23). С. 105–112.
24. Ахметов А.Ф., Копытина Е.В., Колобов А.Н. Свойства нефтей Талаканского месторождения и полученных нефтепродуктов // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14. № 4. С. 37–40.
25. Гончаров И.В., Новикова Н.В., Сухова И.И. и др. Учет особенностей нефтей Талаканского месторождения при их подготовке // Нефтяное хозяйство. 2002. № 12. С. 111.
26. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 168 с.
27. Гончаров И.В., Новикова Н.В. и др. Особенности состава и свойств нефтей Талаканского месторождения // Транспорт и подготовка нефти. 2002. № 12. С. 111–112.
28. Аширов К.Б., Данилова Н.И. О характере погребенных вод нефтяных месторождений Среднего Поволжья // Труды Гипровостокнефть. Геология и разработка нефтяных месторождений. 1967. Вып. 11. С. 17–31.
29. Аширов К.Б., Емельянова Л.А. О солях, содержащихся в безводных нефтях из меловых отложений месторождений Грозненского района // Труды Гипровостокнефть. Геология и разработка нефтяных месторождений. 1967. Вып. 11. С. 40–47.
30. Анисимов Л.А., Чижов С.И. Содержание неорганических солей в нефтях Волгоградской области // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск. 2003. С. 362–364.

УДК 622.276.72

Комплексное исследование процессов солеотложения и коррозии в процессе добычи нефти на месторождении Мангистауской области Республики Казахстан

Н.А. Исаева, Е.С. Ловянникова, канд. техн. наук

ООО «Научно-технический центр исследований и разработок «НЕФТЬ»

141421, РФ, г. Химки, 1-й Железнодорожный тупик, 2, пом. 7

e-mail: isaeva@ntcneft.ru

Статья поступила в редакцию 10.05.2017

На основе результатов физико-химического анализа пластовой воды, а также отложений с внутренней поверхности стальных труб, отобранных с одного из месторождений Мангистауской области, были проведены испытания по определению эффективного ингибитора для борьбы с коррозией и солеотложениями.

Ключевые слова: коррозия, солеотложение, скорость коррозии, ингибитор коррозии, ингибитор комплексного действия.

В процессе добычи нефти очень часто происходит отложение твердых осадков неорганических соединений, накапливающихся на стенках скважин и подъемных труб, в насосном оборудовании и наземных коммуникациях системы сбора и подготовки нефти [1–6]. Разработка своевременных и целесообразных мероприятий по решению проблемы солеобразования возможна уже на стадии изучения состава минерализованной пластовой воды [1].

Еще одной важной проблемой в процессе добычи нефти является коррозия металла. Коррозионное разрушение заметно сокращает срок службы нефтепромыслового оборудования, приводит к частым аварийным разливам нефти и отделяемой от нее воды, что в конечном счете приводит к загрязнению окружающей среды.

Самые распространенные методы в нефтяной промышленности по защите от отложений солей и коррозии металла — предупредительные. К ним относится применение химических реагентов, в частности ингибиторов. Ингибиторы солеотложения и ингибиторы коррозии могут применяться как отдельно, так и вместе. Особый интерес представляют ингибиторы комплексного действия.

Солеотложение является одним из самых мобильных видов осложнений при добыче нефти [2].

В результате изменения температуры и давления, а также смешения химически несовместимых вод при движении водонефтяного потока происходит выпадение неорганических остатков.

Вынос механических примесей в скважину вызывает износ компонентов эксплуатационной колонны и требует частых и дорогостоящих ремонтных работ. Вероятность осложнений, связанных с влиянием механических примесей, значительно затрудняет выбор технологических режимов работы скважин, обеспечивающих рациональную эксплуатацию недр и удовлетворительные технико-экономические показатели. Кроме того, неправильный выбор метода борьбы с выносом механических примесей значительно снижает производительность скважины и экономическую эффективность ее эксплуатации. Основными составляющими механических примесей, содержащихся в добываемых и перекачиваемых по промысловым трубопроводам жидкостях, являются порообразующие компоненты, продукты коррозии металла оборудования и трубопроводов, а также твердые вещества, образующиеся в результате химических реакций взаимодействия перекачиваемых жидкостей [7].

Зная ионный состав попутно добываемой воды, можно прогнозировать вероятность выпадения неорганических солей из растворов. В экспериментальных исследованиях в ХАИ ООО «НТЦИР» «НЕФТЬ» использовались методы титриметрии, фотометрии, гравиметрии, меркуриметрии, спектрофотометрии, турбидиметрии.

Физико-химические показатели пластовой минерализованной воды проанализированы по pH, плотности, солевому составу, количеству взвешенных частиц, жесткости, наличию сероводородного

1. Ионный состав пластовой воды

№ п/п	Определяемый показатель	Результат определения, мг/дм ³
1	Плотность, г/см ³	1,043
2	pH, ед. pH	6,60
3	Сумма калия и натрия	21 467
4	Кальций	2600
5	Магний	1070
6	Хлорид-ион	32 000
7	Сульфат-ион	менее 10,0
8	Гидрокарбонаты	460
9	Карбонаты	менее 6,0
10	Жесткость, ммоль/дм ³	219
11	Железо общее	107
12	Взвешенные вещества	388
13	Сероводород	отсутствует
14	Углекислый газ	отсутствует

2. Расчет индекса насыщения и индекса стабильности

Проба	I	pPP _{CaCO₃}	pHs	JS _{CaCO₃}	JSt
Пластовая вода	1,14	8,48	5,15	1,45	3,70
		$\text{Lg}((\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{HCO}_3^-))$	pK		JS
		-3,3105	6,64		3,33

и углекислого газов. Результаты представлены в табл. 1.

Прогнозирование возможности отложения карбоната кальция на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования основано на сравнении фактического значения pH воды с расчетным pHs при насыщении воды карбонатом кальция. За критерии солеотложения принимают обычно значения индекса насыщения (JS) и индекса стабильности (JSt) (табл. 2) [8].

Оценка по индексу стабильности: при $6,4 > \text{JSt} > 3,7$ вода выделяет осадок — карбонат кальция (CaCO_3), по индексу насыщения: при $\text{JS} > 0$ в воде выпадает карбонат кальция (CaCO_3).

В соответствии с проведенным расчетом в проанализированных средах возможно выпадение карбонатных солей (прежде всего кальцита). Это подтверждается положительным значением индекса насыщения $\text{JS} > 0$, рассчитанного согласно методикам моделирования изменения солевой насыщенности Дж.Е. Оддо и М.Б. Томсона,

а также значением индекса стабильности JSt, рассчитанного согласно методу В.Е. Кащавцева и И.Т. Мищенко ($6,4 > \text{JSt} > 3,7$ — вода выделяет осадок — карбонат кальция).

Как наиболее приемлемую и удобную в практическом применении методику расчета вероятности выпадения сульфата кальция (гипса) используют методику Х.А. Стиффа, Х.Л. Скилмэна, Дж.П. МакДональда. Данный метод базируется на определении разницы равновесной и фактической концентрации гипса с учетом ионной силы и температуры раствора [7].

Выпадение солей из раствора начинается, когда фактическая насыщенность солью (склонной к выпадению в осадок) будет превышать предельную насыщенность. Так, склонность попутно добываемой воды к отложению гипса оценивается по коэффициенту стабильности:

$$\phi = C_{\text{CaSO}_4} / C_{\text{CaSO}_4}^p,$$

где C_{CaSO_4} , $C_{\text{CaSO}_4}^p$ — фактическая и равновесная (предельная) концентрации кальция в добываемой воде соответственно.

Если $C_{\text{CaSO}_4} / C_{\text{CaSO}_4}^p$, т.е. $\phi > 1$, то исследуемая вода пересыщена сульфатом кальция и избыток его будет выпадать в осадок [7].

Значение коэффициента стабильности больше единицы свидетельствует, что фактическое насыщение раствора сульфатом кальция больше равновесного состояния и возможно выпадение осадка. Однако в нашем случае полученный показатель не превышает данный предел (табл. 3).

Таким образом, исследуемая пластовая вода согласно классификации В.А. Сулина относится к хлор-кальциевому типу вод с расчетной вероятностью выпадения осадка карбоната кальция.

На следующем этапе были исследованы твердые отложения с внутренней части трубопроводной системы месторождения, согласно внутренней методике, используемой в лаборатории, основанной на воздействии на отложения следующими веществами:

- толуолом;
- 15%-ного раствора соляной кислоты;
- смеси 15%-ного раствора соляной кислоты и 10%-ного раствором хлорида бария;
- смеси 15%-ного раствора соляной кислоты и 10%-ного раствора гидрата аммиака;

3. Расчет коэффициента стабильности

Проба	I	K	X	$C_{\text{CaSO}_4}^p$	C_{CaSO_4}	ΔC	ϕ
Пластовая вода	1,14	0,0018	0,065	41,98	0,208	-41,7714	0,005

- смеси концентрированной серной кислоты и дистиллированной воды;
- 10%-ным раствором нитрата серебра.

Данные проведенного исследования приведены в табл. 4.

При анализе данного отложения выявлено, что основными компонентами являются соединения карбонатов и оксиды железа, указывающие на параллельно протекающие коррозионные процессы.

4. Качественный состав солеотложения

Определяемый компонент	Возможный результат	Результат определения (присутствует/отсутствует)	Фото
Нефтепродукты	Окраска фильтрата	Присутствует	
Внешний вид	—	Порошок коричневого цвета	
Наличие карбонатов CO_3^{2-}	Разложение с выделением пузырьков диоксида углерода	Присутствует	
Наличие сульфидов S^{2-}	Выделение сероводорода	Отсутствует	
Наличие CaSO_4	Белый осадок CaSO_4	Отсутствует	
Наличие окидов железа FeO , Fe_2O_3	Красно-бурый осадок	Присутствует	
Наличие сульфатов SO_4^{2-} : BaSO_4 , SrSO_4	Белый осадок	Отсутствует	
Наличие хлоридов	Помутнение	Отсутствует	

5. Коррозионная агрессивность среды

Объект испытания	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Скорость коррозии, мм/год
Пластовая вода	0,4917	0,5508

В результате анализа с применением соляной, серной кислот и прокаливания в фарфоровом тигле, установлено, что содержание оксида кремния составляет до 55%, что усиливает проблему отложения кальцита, связывающего оксиды железа и оксиды кремния на внутренней поверхности трубопроводов [9, 10].

Эксперимент по определению коррозионной агрессивности среды проведен при температуре 20 °С в течение 6 ч. Результат испытания приведен в табл. 5.

Выявленная скорость коррозии значительно превышает 0,1 мм/год, что соответствует пониженной стойкости металла в данной среде и требует защиты нефтепромыслового оборудования.

На основании полученных данных в ходе комплексного анализа среды и отложений проведен сравнительный анализ по эффективности ингибиторов солеотложений (ИСО). Были выбраны ИСО № 1 и ИСО № 2, отличающиеся модификацией активной основы реагентов, с учетом необходимости комплексного действия (композиции

на основе фосфорорганического комплексона (оксиэтилидендифосфоновая кислота — ОЭДФ), ПАВ и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС)), в дозировке 20, 30 и 40 г/т. Механизм комплексного действия направлен на адсорбцию органических соединений как на поверхности металла, так и на зародышевых центрах солевого соединения.

Эксперимент по определению эффективности ингибирования солеотложений проведен согласно методике МУК ОАО «НК «Роснефть»» ЕТТ № П1-01.05 М-0044 на модели воды: CaCl_2 — 14,4 г/дм³; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 17,88 г/дм³; NaCl — 80,18 г/дм³; NaHCO_3 — 1,27 г/дм³. При условии термостатирования при температуре 90 °С в течение 4 ч, с последующим охлаждением и фильтрацией через плотный фильтр «синяя лента». Данные экспериментов представлены в табл. 6.

Эксперимент по определению эффективности ингибирования коррозии проводили при температуре 20 °С в течение 6 ч методом гравиметрии на пластинах стали Ст3 с предварительной деаэрацией среды инертным газом в течение 30 мин до начала испытаний, а также при скорости движения жидкости в ячейках 0,8 м/с по методике МУК ОАО «НК «Роснефть»» ЕТТ № П1-01.05 М-0044 на модели воды: CaCl_2 — 14,4 г/дм³; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 17,88 г/дм³; NaCl — 80,18 г/дм³;

6. Определение эффективности ингибирования солеотложений

Реагент	Дозировка, г/т	Результат (содержание кальция), мг/дм ³	Эффективность, %
Неингибированная среда	до	2465	—
	после	2320	—
ИСО № 1	20	2430	76
	30	2440	83
	40	2458	95
ИСО № 2	20	2415	66
	30	2435	79
	40	2452	91

7. Определение эффективности ингибирования коррозии

Марка ингибитора коррозии	Концентрация ингибитора, г/т	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, Z, %
Холостая проба	—	0,4917	0,5508	—
ИСО № 1	20	0,4392	0,4919	10,7
	30	0,2636	0,2953	46,4
	40	0,1598	0,1789	67,5
ИСО № 2	20	0,1322	0,1481	73,1
	30	0,0942	0,1055	80,8
	40	0,0440	0,0493	91,1

NaHCO_3 — 1,27 г/дм³. Результаты экспериментов представлены в табл. 7.

Наиболее эффективные результаты у ИСО № 2 при дозировке 40 г/т, как при ингибировании коррозии (91%), так и при предотвращении образования твердых солевых отложений карбоната кальция (91,1%).

Таким образом, исследования различных модификаций ингибиторов солеотложений с возможностью комплексного действия позволяют решить проблему не только отложения солей, но и коррозии оборудования под этими отложениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кашавцев В.Е., Гаттенберггер Ю.П., Люшин С.Ф. Предупреждение солеобразования при добыче нефти. М.: Недра, 1985. 215 с.
2. Панов В.А., Емков А.А., Поздышев Г.Н., Байков Н.М. Ингибиторы отложения неорганических солей // Нефтепромысловое дело. Реф. науч.-техн. сборник. 1978. Вып. 7. С. 8—24.
3. Однорог Д.С., Пагуба А.П. Применение ингибиторов отложения солей в нефтяных месторождениях Мангышлака // Нефтяное хозяйство. 1980. № 3. С. 67—68.
4. Потапов С.С., Кольчугин И.С., Лимановский В.М. и др. Борьба с отложениями солей и коррозией в оборудовании тепловой подготовки нефти НГДУ «Мамонтнефть» // Нефтепромысловое дело. Реф. науч.-техн. сборник. 1995. № 7. С. 53—54.
5. Рагулин В.А. Пути повышения эффективности химвеществ-ингибиторов отложения неорганических солей // Нефтепромысловое дело. Реф. науч.-техн. сборник. 1996. № 2. С. 27—29.
6. Аржанов Ф.Г. и др. О причинах выпадения солей в нефтепромысловом оборудовании в условиях Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 1978. № 11. С. 51—53.
7. Кашавцев В.Е., Мищенко И.Т. Солеобразование при добыче нефти. М.: Орбита-М, 2004. 432 с.
8. Денгаев А.В., Вербицкий В.С., Дроздов А.Н., Петров Д.А., Здольник С.Е., Нишкевич Ю.А. Разработка принципов центробежной сепарации механических примесей на приеме УЭЦН // Закрытое акционерное общество «Камелот Пабблишинг». 2007. № 10. С. 26—29.
9. Маринин Н.С., Ярышев Т.М., Минайлов С.А. и др. Методы борьбы с отложениями солей. М.: Издательство ВНИ-ОЭНГ, 1980. 36 с.
10. Методические указания по контролю состояния основного оборудования тепловых электрических станций: определение количества и химического состава отложений: РД 153-34.1-37.306—2001.

ВНИМАНИЕ!

В связи с участвовавшими случаями распространения контрафактной продукции и невыполнения договорных обязательств со стороны некоторых подписных агентств убедительная просьба оформлять подписку только в рекомендуемых агентствах (список агентств приведен ниже). Также напоминаем, что все журналы, выпускаемые ООО «Наука и технологии», снабжены голограммой на первой сторонке обложки. При отсутствии голограммы просьба незамедлительно сообщать об этом в издательство по тел. (495)223-09-10 или e-mail: market@nait.ru.

Рекомендуемые подписные агентства:

ООО «УРАЛ-ПРЕСС», ООО «АГЕНТСТВО «КНИГА-СЕРВИС», ООО «ИНФОРМ-НАУКА».

Влияние толщины ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 на их защитные свойства

С.В. Олейник¹, канд. хим. наук, В.С. Руднев^{2, 3}, д-р хим. наук, Ю.А. Кузенков¹, канд. хим. наук, Т.П. Яровая², Л.Ф. Трубецкая¹, П.М. Недозоров², канд. хим. наук

¹ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» (ИФХЭ РАН) 119071, РФ, Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

²ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН» 690022, РФ, г. Владивосток, 100-летия Владивостоку пр-т, 159

³Дальневосточный федеральный университет 690022, РФ, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru

Статья поступила в редакцию 19.07.2017

Технологии плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) позволяют формировать покрытия на магниевых сплавах, обладающие хорошей адгезией к подложке. Поэтому ПЭО-покрытия можно рассматривать как эффективный подслоя под полимерное покрытие. Это также позволяет решить проблему с высокой пористостью получаемых ПЭО-покрытий. В данной работе изучена возможность повышения защитных свойств ПЭО-покрытий различной толщины на сплаве МА8 путем их обработки водорастворимыми полимерами. Показано, что для покрытий толщиной более 50 мкм наилучший результат показывает обработка в полиуретановом водорастворимом полимере.

Ключевые слова: магниевые сплавы, ПЭО-покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, водорастворимые полимеры.

Современные магниевые сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Свойственную им низкую коррозионную стойкость [2] обычно пытаются компенсировать обработкой их поверхности разными методами и формированием покрытий различной природы [3–5].

Активно развивающиеся в последнее время технологии плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [6] позволяют формировать покрытия на магниевых сплавах, обладающие хорошей адгезией к подложке [7]. Вместе с тем сквозная пористость и трещины, которыми характеризуются такого рода покрытия, значительно снижают их стойкость в агрессивных средах.

В [8–10] для снижения пористости и общей дефектности покрытий электролиты оксидирования

модифицировали различными присадками. Такой подход, хотя и уменьшает размеры пор и трещин в анодных пленках, но не изменяет природу дефектов покрытия. Вместе с тем ПЭО-покрытия можно рассматривать как эффективный подслоя под полимерное покрытие, состав и толщину которого можно варьировать в широких пределах. Ряд полимерных систем на основе акрилатов, полипирролов, полианапинов или полиэфиров [11–18] использовали для антикоррозионной защиты алюминиевых сплавов и сталей. Однако применение таких полимеров при защите магниевых сплавов не всегда возможно из-за их невысокой стабильности в щелочных средах и слабой адгезии к оксиду магния. В связи с этим в данной работе изучена возможность повышения защитных свойств ПЭО-покрытий различной толщины на сплаве МА8 путем их обработки водорастворимыми полимерами.

Методика эксперимента

Покрытия получали на плоских образцах (20×50×1 мм) магниевом сплаве МА8. Перед оксидированием образцы обрабатывали механически, чтобы снять заусеницы на торцах, шлифовали поверхность с целью удаления заводской защитной смазки, промывали, сушили при комнатной температуре и непосредственно перед оксидированием обезжиривали этиловым спиртом.

Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы марки «х.ч.»:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaOH , NaF . Из указанных солей готовили силикатный электролит: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10,6 г/л) + NaOH (2 г/л) + NaF (2 г/л). При приготовлении электролита каждый компонент отдельно растворяли в дистиллированной воде, а затем растворы сливали при перемешивании.

Для формирования покрытий использовали управляемый компьютером многофункциональный источник тока, созданный на базе серийного реверсивного тиристорного агрегата «ТЕР-4/460Н-2-2УХЛ4» (Россия).

Формирование покрытий на сплаве магния МА8 в силикатном электролите проводили в гальваностатическом режиме при постоянной эффективной плотности тока 0,1 А/см² в течение 10–30 мин. После оксидирования образцы с покрытиями промывали проточной водой, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе.

Толщину сформированных покрытий оценивали с помощью вихревого толщиномера «ВТ-201» (Россия). Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При анализе рентгенограмм использована программа поиска «EVA» с банком данных «PDF-2».

Наполнение покрытий проводили при погружении образцов на 1 ч в растворы с ингибиторами коррозии (60–100 °С). Обработку в водорастворимых полимерах проводили окунанием образцов в концентрированный раствор полимера с последующей сушкой в течение суток при 50 °С. В качестве водорастворимых полимеров использовались вещества следующих марок:

- стирол-акрилатный полимер, торговая марка «Belinka»;
- акрилатно-полиуретановый полимер, торговая марка «Pall-X 94»;
- полиуретановый полимер, торговая марка «Arboritec Classic+»;
- двухкомпонентный полиуретановый полимер, торговая марка «Aqua-Seal 2K-PolyUrethane».

Анодные поляризационные кривые на образцах (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали в боратном буферном растворе (ББР, pH = 7,36), содержащем 0,01М NaCl при $t = 20 \pm 2$ °С в стандартной трехэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служил пиррографит, а потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с последующим пересчетом в шкалу нормального водородного электрода. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$,

устанавливаемого после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913–90 в камере влажности Г-4 проводили при следующих условиях: 8 ч образцы находились в камере при 100%-ной относительной влажности и $t = 40$ °С, а последующие 16 ч — при комнатной температуре, что приводило к обильной конденсации влаги на образцах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Ранее показано, что в результате обработки ингибиторами, в том числе силанами, ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 приобретают противокоррозионную стойкость. Время до появления первых коррозионных поражений исходных покрытий в камере влажности Г-4 не превышало суток, а для обработанных покрытий оно увеличивалось до 8 сут [19, 20].

В [21] при исследовании ПЭО-покрытий на алюминиевых сплавах установлено, что их толщина может оказывать существенное влияние на наполнение покрытий ингибиторами коррозии. В связи с этим в настоящей работе изучены ПЭО-покрытия разной толщины (30–90 мкм) на сплаве МА8 с целью выявления влияния этого фактора на их защитные свойства (табл. 1).

С ростом толщины исходный электродный потенциал в боратном буферном растворе (pH = 7,4) покрытий не меняется и составляет — 0,2 В. Меняется только промежуток времени, за который этот потенциал смещается до значений, близких к потенциалу чистого сплава без покрытия — с 5 до 15 мин (рис. 1). Это свидетельствует о том, что с ростом толщины покрытий увеличивается лишь время проникновения через их сквозные поры электролита с последующим его взаимодействием с металлом основы. Последнее наглядно иллюстрируется состоянием поверхности покрытия (рис. 2). Так, на фотографиях покрытия, полученного при стократном увеличении, хорошо видно наличие сквозных пор (прогаров) и при тол-

1. Толщины покрытий

Время оксидирования, мин	Толщина, мкм	Фазовый состав
8,5	30±3	Mg, MgO, Mg ₂ SiO ₄
15	55±5	
20	70±5	
30	80±3	
35	95±3	

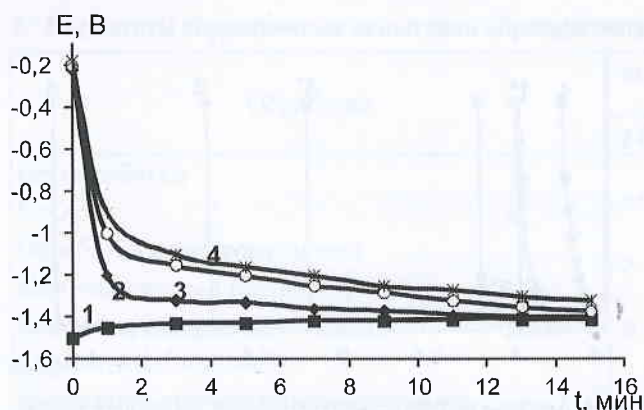


Рис. 1. Зависимость потенциала коррозии от времени выдержки образцов с покрытиями в ББР: 1 — образец без покрытия; 2 — покрытие толщиной 30 мкм; 3 — 70 мкм; 4 — 95 мкм

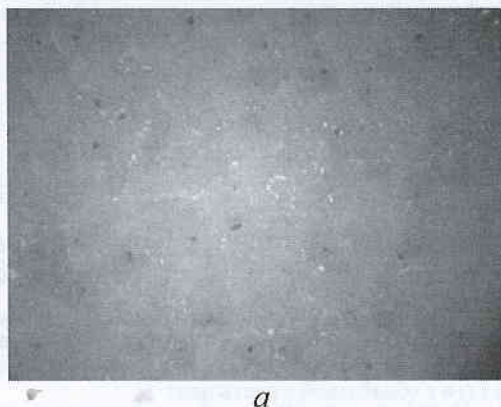
щине покрытий 90 мкм, а при погружении таких образцов в 3%-ный раствор NaCl через 5–15 мин наблюдается активное газовыделение.

Невелико и влияние увеличения толщины покрытий на их способность тормозить локальную анодную активацию в хлоридных растворах (рис. 3). Хотя для покрытий толщиной 55–95 мкм наблюдается небольшой сдвиг $E_{кор}$ в положительную сторону по сравнению с таковыми толщиной 30 мкм, их пробой в хлоридных средах происходит при весьма отрицательных потенциалах. Эти эффекты незначительны и не должны существенно влиять на коррозионное поведение покрытий в реальных условиях. Как и в случае покрытий с толщиной 30 мкм, дополнительное оксидирование в растворе NaOH позволяет сдвинуть потенциал пробоя ($E_{пр}$) покрытий в положительную сторону и существенно уменьшить величину токов в области пассивного состояния (см. рис. 3). Именно такая предварительная обработка, как показано в [19], позволяет более эффективно наполнять покрытия ингибиторами коррозии.

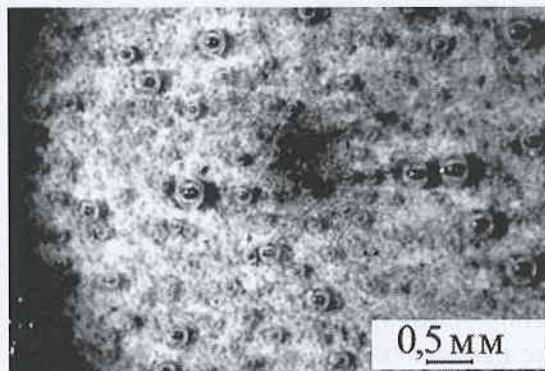
Однако в случае более толстых покрытий данный эффект усиления их стойкости к локальной депассивации выражен слабее (рис. 4). Так, в случае наполнения покрытия толщиной 70 мкм в растворе карбоксилатного ингибитора наблюдается только уменьшение токов в пассивной области, а сдвиг $E_{пр}$ в положительную сторону не происходит, в то время как для покрытия толщиной 30 мкм в аналогичном случае реализуется облагораживание $E_{пр}$ на 1В.

Для обработки силанами, которые показывали лучший результат для покрытий толщиной 30 мкм, исходные $E_{кор}$ и $E_{пр}$ покрытий толщиной 70 мкм существенно сдвигаются в положительную сторону — до значений $-0,25$ В и $0,20$ В соответственно. Это меньше, чем для покрытия толщиной 30 мкм с обработкой в растворе карбоксилатного ингибитора. Можно предположить, что покрытия толщиной 55–95 мкм обладают большим объемом пор, чем покрытия толщиной 30 мкм. Это усложняет наполнение покрытий ингибиторами коррозии, так как за отведенное время они просто не успевают пропитать покрытие целиком и проникнуть во всю сложную систему пор. Так, в случае силана, его сложные молекулы не способны в достаточной мере заполнить весь пористый слой вплоть до подложки, а защитный слой из силана на поверхности покрытия не способен в одиночку противостоять коррозионной среде.

Решить данную проблему можно двумя путями. Во-первых, добавить в ингибирующие растворы спирты (этанол и бутанол), которые уменьшают вязкость раствора и снижают поверхностное натяжение, облегчая ингибиторам проникновение в поры покрытий. Во-вторых, использовать водорастворимые низкомолекулярные полимеры, такие как акрилаты и полиуретаны, которые формируют на поверхности покрытия плотные барьерные слои. Как показывают поляризационные измерения



а



б

Рис. 2. Поверхность ПЭО-покрытия толщиной 90 мкм на магниевом сплаве МА8 ($\times 100$) на воздухе (а) и при погружении и выдержке образца в 3%-ном растворе NaCl (б)

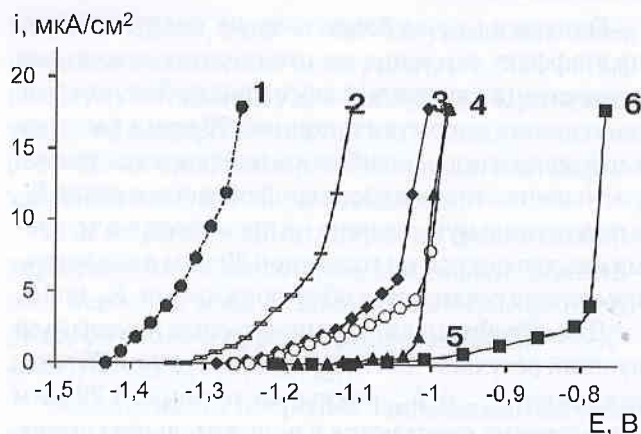


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА8 в ББР, содержащем 0,01М NaCl (рН = 7,4), с ПЭО-покрытиями без дополнительной обработки: 1 — 30 мкм; 2 — 55 мкм; 3 — 70 мкм; 4 — 95 мкм; и с обработкой в растворе NaOH: 5 — 30 мкм; 6 — 70 мкм

(рис. 5), такой подход действительно работает. Добавление бутанола и этанола в раствор карбоксилатного ингибитора позволяет сдвинуть $E_{пр}$ более толстых покрытий в положительную сторону до 1,2 В, что на 0,5 В больше, чем для покрытия толщиной 30 мкм, обработанного в растворе карбоксилатного ингибитора. Интересно, что обработка покрытия толщиной 30 мкм в растворе ингибитора с добавлением спиртов не дает никакого эффекта. Это подтверждает предположение, что покрытия толщиной 55—95 мкм обладают более сложной системой пор, чем покрытия толщиной 30 мкм. Нанесение на поверхность покрытия барьерного слоя акрилата также дает положительный эффект — $E_{пр}$ сдвигается в положительную сторону до 0,6 В. В случае других водорастворимых полимеров — акрилатно-полиуретанового, полиуретанового и полиуретанового двухкомпонентного (с отвердителем) — поляризационные измерения провести невозможно из-за того, что слои этих полимеров образуют на поверхности водонепроницаемую пленку.

Результаты коррозионных испытаний в целом не противоречат выводам, сделанным на основе поляризационных измерений. Как видно из табл. 2, более толстые покрытия действительно не имеют преимуществ перед покрытиями толщиной 30 мкм. Первые коррозионные поражения появляются на них на 1—2 сут испытаний, а после обработки покрытий в растворе NaOH — на 2—3 сут. Испытания подтвердили, что более толстые покрытия сложнее наполнить ингибиторами коррозии. Как для раствора карбоксилатного ингибитора, так и для силана, или акрилата, который также заполняет собой поры покрытия, время до появления

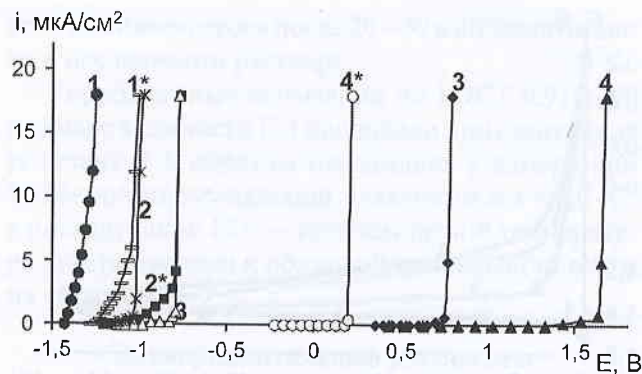


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА8 в ББР, содержащем 0,01М NaCl (рН = 7,4), с ПЭО-покрытиями толщиной 30 мкм и 70 мкм (*) без дополнительной обработки (1) и с обработкой в растворах: 2 — NaOH; 3 — NaOH и карбоксилатный ингибитор; 4 — NaOH и силан Агм-9

коррозионных поражений на толстых покрытиях меньше, чем для покрытия толщиной 30 мкм. При наполнении более толстых покрытий в растворе карбоксилатного ингибитора в этаноле или бутаноле, действительно можно добиться большей защиты. В этом случае время до появления первых коррозионных поражений увеличивается до 9 сут для покрытия толщиной 70 мкм и до 12 сут для покрытия толщиной 95 мкм. Для барьерных акрилатно-полиуретановых и полиуретановых двухкомпонентных полимерных пленок наблюдалась слабая адгезия к основному покрытию. Пленка начала отслаиваться на 6—8 сут испытаний, и одновременно на поверхности образцов появлялись питтинги. Случшей стороны здесь показал себя просто полиуретановый водорастворимый полимер. Его пленка не отслаивалась от подложки во время испытаний, а защитные свойства оказались тем выше, чем толще покрытие, вплоть до 12 сут до появления

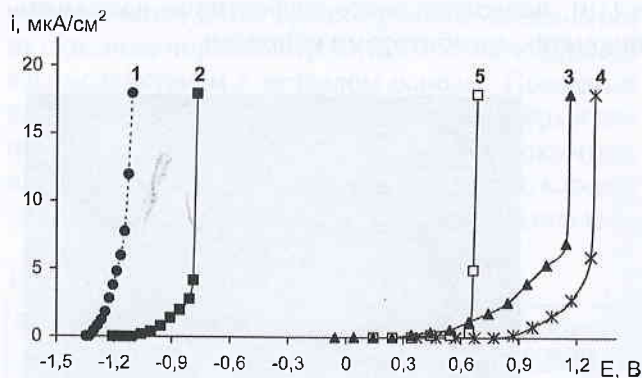


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые магниевого сплава МА8 в ББР, содержащем 0,01М NaCl (рН = 7,4), с ПЭО-покрытиями толщиной 55 мкм без дополнительной обработки (1) и с обработкой в растворах: 2 — NaOH; 3 — NaOH и карбоксилатный ингибитор в бутаноле; 4 — NaOH и карбоксилатный ингибитор в этаноле; 5 — NaOH и последующее нанесение акрилата

2. Результаты коррозионных испытаний образцов сплава МА8 с ПЭО-покрытиями в камере влажности Г-4

Обработка	Время до появления первых питтингов на покрытиях разной толщины, сут				
	30 мкм	55 мкм	70 мкм	80 мкм	95 мкм
Без обработки	1	1	—	—	2
NaOH	2	2	—	—	3
Обработка в растворе силана	8	—	6	—	—
Карбоксилатный ингибитор	5	—	—	3	—
Карбоксилатный ингибитор в этаноле/бутаноле	4	—	9	—	12
Акрилатный полимер	9	7	—	8	—
Акрилатно-полиуретановый полимер	7	—	7	—	—
Полиуретановый полимер	6	—	12	14	—
Полиуретановый полимер (двухкомпонентный)	6	8	—	—	7

«—» — испытания не проводились.

первых коррозионных поражений для покрытия толщиной 70 мкм и до 14 сут — для покрытия толщиной 80 мкм.

Выводы

1. Увеличение толщины исходных (ненаполненных) ПЭО-покрытий на сплаве МА8 выше 30 мкм не приводит к заметному росту их коррозионной стойкости в хлоридных средах.

2. Усиление защитных свойств ПЭО-покрытий на сплаве МА8 толщиной 50 мкм и более возможно путем введения спиртов в ингибирующий раствор наполнения или использованием в качестве последних водорастворимых полимеров.

3. Наибольший эффект увеличения коррозионной стойкости исследуемых покрытий наблюдался при их наполнении в растворах однокомпонентного полиуретанового полимера Arboritac Classic+.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mordike B.L., Ebert T. // Mater. Sci. Eng. 2001. Vol. 302. P. 37—45.
- Zeng R.C., Zhang J., Huang W., Dietzel W., Kainer K.U., Blawert C., Ke W. // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2006. Vol. 16. P. 763—771.
- Abela S. Protective coatings for magnesium alloys // in: F. Czerwinski (Ed.), Magnesium Alloys — Corrosion and Surface Treatments, Published by in Tech. Rijeka. 2011. P. 195—220.
- Zhang J., Wu C. // Rec. Pat. Corros. Sci. 2010. Vol. 2. P. 55—68.
- Gray J.E., Luan B. // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 336. P. 88—113.
- Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2014. 160 с.

- Blawert C., Dietzel W., Ghali E., Song G. // Adv. Eng. Mater. 2006. Vol. 8 (6). P. 511—533.
- Shi L., Xu Y., Li K., Yao Z., Wu S. // Curr. Appl. Phys. 2010. Vol. 10. P. 719—723.
- Guo H., An M. // Thin Solid Films. 2006. Vol. 500. P. 186—189.
- Zhu F., Wang J., Li S., Zhang J. // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 258. P. 8985—8990.
- Supplit R., Koch T., Schubert U. // Corrosion Science. 2007. Vol. 49. P. 3015.
- Bialozor S., Kupniewska A. // Synthetic Metals. 2005. Vol. 155. P. 443.
- Brooman E.W. // Metal Finishing. 2002. Vol. 100. P. 104.
- Lugscheider E., Bobzin K., Maes M., Kramer A. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 459. P. 313.
- Paloumpa I., Yfantis A., Hoffmann P., Burkov Y., Yfantis D., Schmeier D. // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 180—181. P. 308.
- Sitaram S.P., Stoffer J.O., O'Keefe T.J. // J. Coat. Technol. 1997. Vol. 69. P. 65.
- Yfantis A., Appel G., Schmeier D., Yfantis D. // Synthetic Metals. 1999. Vol. 106. P. 187.
- Yfantis A., Paloumpa I., Schmeier D., Yfantis D. // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 151—152. P. 400.
- Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Ингибирование ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 // Коррозия: материалы и защита. 2015. № 10. С. 39—44.
- Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Защитные свойства наполненных триалкоксисиланами ПЭО-покрытий на магниевом сплаве МА8 // Коррозия: материалы и защита. 2016. № 12. С. 29—33.
- Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А., Яровая Т.П., Трубецкая Л.Ф., Недозоров П.М. Влияние толщины ПЭО-покрытий на алюминированном сплаве АМг-5 на их защитные свойства // Коррозия: материалы и защита. 2015. № 1. С. 32—35.

УДК 541.183

Фунгицидная и биоцидная активность наноструктурных частиц серебра в водной и органической дисперсиях к различным классам микроорганизмов

И.Г. Калинина, канд. хим. наук, **К.З. Гумаргалиева**, д-р хим. наук, **В.П. Герасименя**, д-р техн. наук, академик АБН РФ, **С.В. Захаров**, д-р биол. наук, **М.А. Клыков**, канд. хим. наук

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН)

119991, РФ, Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: i_kalinina1950@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25.04.2017

В работе приведены результаты исследований по разработке и созданию нового поколения модифицирующих составов с введением в них наноструктурных частиц серебра (НЧС). Изучены физико-химические свойства и морфология НЧС в водной и органической дисперсиях. Показано, что введение НЧС в полимеры, такие как полистирол и сополимер стирола с акрилонитрилом, придает им фунгицидные свойства. Проведено количественное описание процесса роста микроскопических грибов и бактерий в присутствии разных концентраций НЧС.

Ключевые слова: наноструктурные частицы серебра, биотехнология, «Концентрат КС», коллоидное серебро, фунгицидные свойства, бактерицидные свойства.

Введение

В настоящее время нанотехнология приобрела характер междисциплинарного предмета, основными областями приложения которого являются физика, химия, биология и инженерные разработки [1–5]. Цель данного исследования — создание материалов с новыми биологическими и существенно улучшенными физико-химическими свойствами и техническими характеристиками путем введения наноструктурных частиц серебра (НЧС) в полимеры — полистирол (ПС) и сополимер стирола с акрилонитрилом (САН), а также придания им антимикробных и фунгицидных свойств.

Авторами разработаны препараты серебра в водной дисперсии «Аквивон», в органической дисперсии «Аквивон-О» и добавка модифицирующая многофункциональная «Аквивон-ТМ» [7–9]. Размеры НЧС в препаратах менее 100 нм [6].

Известно, что ионы серебра и соединения на основе серебра высокотоксичны как для микроскопических грибов, так и для бактерий,

например, *E. coli* [10, 11]. В работе [12] показано ингибирующее действие НЧС на микробиальный рост, подавление которого протекает по свободно радикальному механизму, что дает возможность использовать их в медицине и в системах антимикробного контроля.

В работе [13] показано, что соединения НЧС с амфифильными гиперразветвленными макромолекулами являются эффективными антимикробными агентами. В работе [14] получены НЧС и изучено влияние компонентов среды на процесс их формирования в композиционном растворителе метилцеллозольв—бутилацетат—толуол и в растворе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что частицы размером порядка 50–500 нм формируются в системе трифторацетат серебра—композиционный раствор, а также что добавки бутилацетата и толуола способствуют повышению устойчивости комплексов ионов серебра с метилцеллозольвом. Молекулы сополимера в растворе препятствуют укрупнению НЧС, замедляя процесс их осаждения.

Несмотря на большое количество исследований в этой области, единого мнения по механизму действия НЧС не установлено. Большинство исследователей связывают подавление роста микроорганизмов с образованием свободных радикалов на поверхности НЧС, которые, атакуя мембрану клетки микроорганизма, приводят к ее полному разрушению [13].

По мнению другой группы авторов, механизм ингибирующего влияния НЧС основан на электростатическом эффекте притяжения между

отрицательно заряженной клеточной мембраной микроорганизма и положительно заряженными НЧС [15–17].

Напротив, Sondi и Salopek [18] отмечают, что антимикробная активность НЧС на грамотрицательные бактерии зависит от их концентрации и связана с образованием «язв» на стенке бактериальной клетки, приводящих к изменению проницаемости мембраны клетки, влекущему ее гибель, которая вызывается ускоренным истечением молекул липополисахаридов и протеинов мембраны [18, 19].

Авторы работ [12, 20] антимикробную активность НЧС также связывают с воздействием радикалов на клеточные мембраны, что подтверждается методом ЭПР. Электронно-микроскопический анализ ясно показал, что НЧС аккумулировались в мембране, а некоторые из них успешно проникали в клетки. Просачивание межклеточных веществ и коагуляция НЧС на поверхности бактерии четко прослеживается в просвечивающем микроскопе.

Работы Klabunde [17, 21] демонстрируют высокую антибактериальную активность наночастиц оксидов активных металлов.

Механизм ингибирующего действия ионов серебра на микроорганизмы частично известен. Полагают, что ДНК теряет свою воспроизводительную способность, и клеточные белки становятся неактивными при обработке ионами серебра [22]. Также было показано, что связи ионов серебра с функциональными группами белков приводят к их разрушению [23].

Авторы работ [24, 25] рассмотрели особенности каталитического действия поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессах окисления углеводов и липидов. Показано, что гидропероксиды, первичные амфифильные продукты окисления липидов, образуют с ПАВ смешанные мицеллы, в которых происходит ускоренный распад пероксидов, концентрируются другие полярные компоненты — соединения металлов, ингибиторы и т.д., что существенным образом влияет на скорость и механизм окисления.

При сравнении действия ПАВ различной природы обнаружено, что катионные ПАВ (КПАВ) ускоряют распад гидропероксидов с образованием свободных радикалов [26, 27], т.е. являются катализаторами радикального распада гидропероксида. Анионные и неионные ПАВ не оказывают подобного влияния. Распад гидропероксидов на радикалы вызывает вырожденное разветвление цепей и автокаталитическое развитие процесса окисления в целом.

Механизм каталитического действия КПАВ на процессы окисления состоит в ускорении вырожденного разветвления цепей при распаде гидропероксидов. Генерируемые пероксидные радикалы выходят в объем и могут инициировать цепное окисление. Гидропероксиды образуются также в ходе биохимических процессов в живых организмах. Каталитическое разложение липопероксидов клеточных мембран на радикалы в присутствии КПАВ и последующие реакции радикалов с полиеновыми соединениями, липидами, белками и другими компонентами клетки, приводящие к их необратимому разрушению, — возможный механизм бактерицидного действия КПАВ.

В работе [28] замечено, что серебро активно сорбируется широким кругом микроорганизмов: водорослями, грибами и бактериями. Однако большинство работ по взаимодействию серебра с клетками посвящено его действию в ионной форме [29].

Интересны работы по биологическому действию НЧС на дрожжевые клетки. Взаимодействие ионов и стабильных наноразмерных кластеров серебра, синтезированных радиационно-химическим методом в обратных мицеллах, исследовано в широком диапазоне концентраций с дрожжевыми клетками *Candida utilis* и *Saccharomyces Cerevisiae* в водных и водно-органических растворах [28]. Установлено, что биоцидный эффект кластеров серебра превосходит действие ионов серебра. Показано, что ионы серебра не влияют на рост дрожжевых клеток, в то время как НЧС угнетают процесс ферментации.

В работе [30] отмечается, что токсический концентрационно-зависимый эффект ионов в отношении бактерий и дрожжей обусловлен связыванием ионов серебра с белками и липидами клеточных мембран и впоследствии с изменением трансмембранного потенциала, вплоть до пробоя мембран и гибели клетки.

Таким образом, механизм действия серебра на микробную клетку в свете современных данных заключается в том, что ионы серебра сорбируются клеточной оболочкой. Клетка остается жизнеспособной, но при этом нарушаются некоторые ее функции, например деление. Как только на поверхности микробной клетки сорбируется серебро, оно проникает внутрь клетки и ингибирует ферменты дыхательной цепи, а также разобщает процессы окисления и окислительного фосфорилирования в микробных клетках, в результате чего клетка гибнет. Однако общий механизм действия НЧС на живые клетки до настоящего времени остается пока невыясненным.

В работе [31] показано ингибирующее влияние НЧС на развитие ряда микроорганизмов. Другим результатом взаимодействия ионов серебра с микроорганизмами (при концентрациях ионов серебра выше 45 мкМ), является образование НЧС как вне клеток, так и в предплазматическом пространстве (у бактерий) или на поверхности клеточной стенки (у дрожжей).

Число научных исследований в области нанотехнологий, нанокompозитов (полимер—наночастицы) в последние десятилетия растет экспоненциально, и особое внимание уделяется взаимосвязи «структура—свойства». Разрушение и срок службы полимеров рассматривается в присутствии наночастиц при различных условиях окружающей среды, а исследуется также роль наночастиц при биоразрушении полимеров [32, 33].

Существуют три основных направления поисковых и прикладных работ: биоразлагаемые полимеры на основе полиэфиров гидроксикарбоновых кислот, композитные материалы на основе природных полимеров, модификация уже существующих промышленных полимеров и придание им новых свойств. Крупнотоннажные полимеры: ПЭ, ПП, ПВХ и ПС без модификации и изделия из них могут храниться десятилетиями. Иногда необходимо придавать изделиям антибактериальные свойства, но после истечения срока годности необходимо их утилизировать. Единственный способ решить проблему полимерного мусора — создать производство полимеров, способных разлагаться в природе на безвредные компоненты. Широкое использование биodeградируемых полимеров затруднено из-за их высокой стоимости по сравнению с традиционными материалами.

Часто при получении новых материалов желательно если не улучшить, то, во всяком случае, сохранить их физико-химические и бактериальные свойства, а этого можно достигнуть, используя нанодобавки в полимер на стадии его переработки. Производство новых композиционных материалов вызывает неослабевающий научный интерес к различным видам деструкции и стойкости этих материалов.

Как показано в наших работах по изучению биостойкости полимеров и металлов [34—36], биоповреждение материалов возникает при их контакте с живыми организмами и приводит к изменению их эксплуатационных свойств. В общем случае при биоповреждении происходят следующие процессы: адгезия на поверхности материала микроорганизмов, их рост, разрушение материала либо в результате специфического действия (живые

организмы используют полимерный материал в качестве источника питания), либо под действием продуктов метаболизма.

Рост и развитие микроскопических грибов и бактерий на твердых поверхностях обычно оценивают по шестибалльной шкале гостированными методами или по росту диаметра колоний определенного вида или набора микроскопических грибов, что связано с экспериментальными трудностями обнаружения биомассы в количествах нескольких мкг/см² на начальных стадиях роста [37]. Для защиты от биообрастания материалов используют низкомолекулярные химические вещества, так называемые биоциды. Номенклатура веществ, обладающих биоцидными свойствами, постоянно расширяется.

В настоящее время наиболее широко применяются методы оценки фунгицидной активности химических веществ, основанные на измерении скорости роста колоний грибов на агаризованных средах в присутствии этих веществ [37]. Эти методы являются полуколичественными и субъективными, они не позволяют определить влияние биоцидов на различные стадии развития микроорганизмов.

Поскольку биообрастание материалов развивается во времени, то кинетические методы исследования в наибольшей степени подходят для оценки эффективности биоцидов [38, 39].

Цель настоящей работы — количественно оценить процесс роста гостированных видов микроскопических грибов и бактерий в присутствии разных концентраций НЧС — «Аквивона-ТМ» и оценить его влияние на физико-химические свойства ПС и САН, а также на возможность процесса адгезии и роста на поверхности ПС и САН бактерий и грибов.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Исследование свойств НЧС проводили в водном и органическом растворах с концентрацией частиц $4,0 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л и оценивали физические параметры НЧС. Разработанная авторами инновационная технология получения этих составов [6] позволяет равномерно распределить НЧС по всему объему водного и органического растворов и сохранить сформированные структурные элементы в течение длительного времени (водные дисперсии — до 2 лет, органические — более 5 лет). Определение содержания НЧС в водном и органическом растворах препаратов проводили на образцах, приготовленных согласно ТУ [7, 8]

в трех вариантах препарата в виде прозрачной однородной суспензии с концентрацией частиц серебра от $2 \cdot 10^{-5}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л.

Наличие НЧС в водной или органической дисперсии препаратов на стадии их получения контролировали спектрофотометрически (спектрофотометр «HELIOS ALPHA» в области поглощения 400–430 нм). Присутствие в водном растворе НЧС характеризуется наличием полосы поглощения света в области 400–420 нм, характерной для НЧС, полученных из мицеллярных растворов. Аналогичная картина наличия НЧС наблюдается в органическом растворе и характеризуется появлением полосы поглощения света частицами серебра в области 430–450 нм.

Электронно-микроскопическая оценка структурных характеристик НЧС

Размеры, форму, распределение частиц в растворах препаратов изучали на трансмиссионном электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA с высоким разрешением (0,3 нм) при ускоряющем напряжении 100 кВ и электронном микроскопе HITACHI H700 (Япония) с разрешением 0,5 нм при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили следующим образом: 0,02 мл препарата помещали на медную сетку с предварительно нанесенной пленкой формвара, укрепленную углеродным напылением. После 3 мин экспозиции избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой, промывали дистиллированной водой, затем образцы сушили на воздухе.

Для дальнейшей обработки негативов, полученных на микроскопе Hitachi H700, их сканировали

в монохромном режиме с разрешением 1200 точек на дюйм (472 точки на сантиметр) и глубиной представления цвета 16 бит. Сканирование осуществляли с помощью слайд-сканера Epson Perfection 4990 PHOTO.

Размеры НЧС определяли двумя способами: на полученных изображениях с использованием стандартной программы Statistika и непосредственно в аналитическом микроскопе LEO912 AB OMEGA с помощью встроенной программы EsiVision.

Для определения формы НЧС полученные препараты оттеняли в вакууме распылением сплава платины с палладием под углом около 10° , без кругового вращения образца. При таком способе контрастирования частицы серебра сорбируют распыляемый металл на поверхности, обращенной к источнику, а на противоположной стороне формируется зона, свободная от распыляемого металла («тень»). По длине этой тени можно судить о форме анализируемых частиц: если частица плоская, «тень» будет короткой. Если частица имеет форму, близкую к шаровидной, «тень» будет примерно соответствовать диаметру частиц. В нашем случае изображение «тени» показывает, что частицы серебра имеют сферическую форму. Состав частиц определяли путем сравнения дифракционных картин, полученных на трансмиссионном микроскопе с эталонным изображением серебра. Результаты проведенных исследований по изучению НЧС в водной и органической дисперсиях показаны на рис. 1–5.

Анализ полученных результатов позволил установить следующие физико-химические характеристики входящего в состав концентрата НЧС.

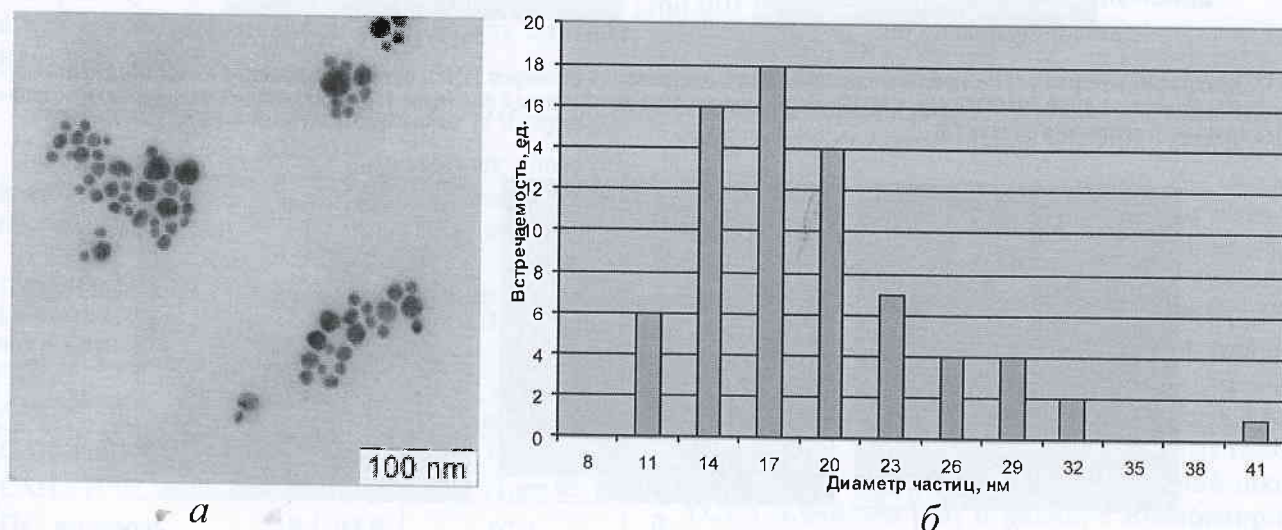


Рис. 1. Микрофотография (а) и диаграмма распределения по размерам (б) НЧС, содержащихся в водной дисперсии ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л)

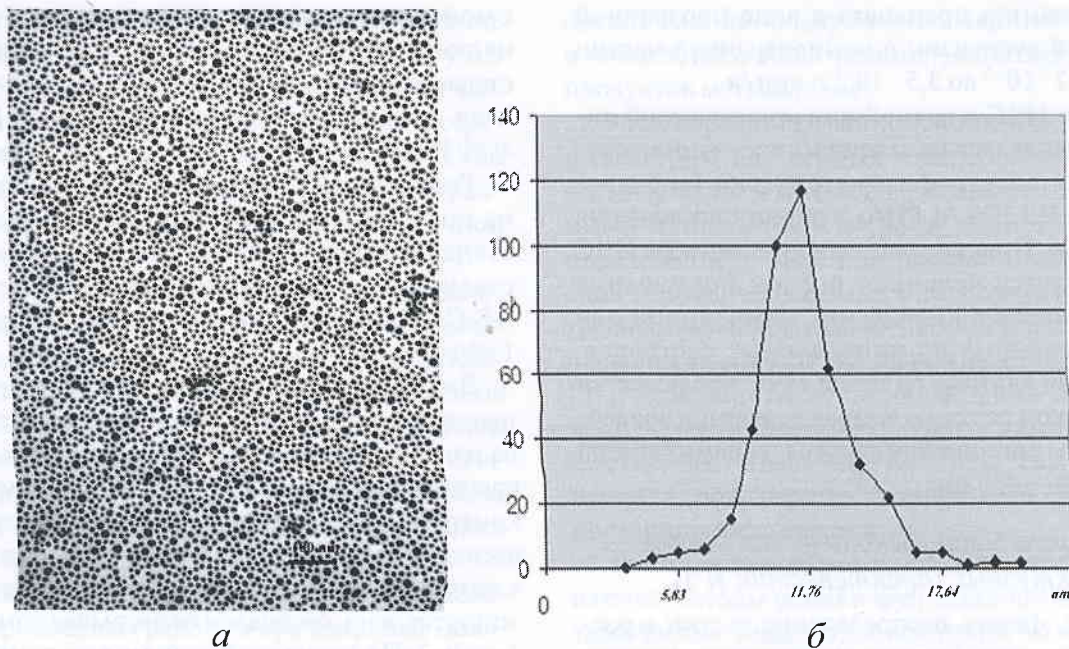


Рис. 2. Микрофотографии (а) и диаграмма распределения по размерам (б) НЧС, содержащихся в органической дисперсии ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л)

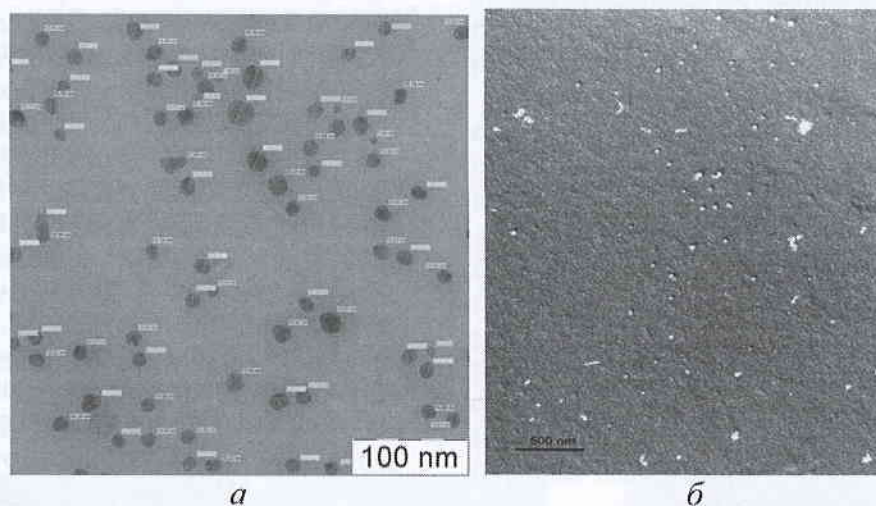


Рис. 3. Микрофотографии статистического анализа при сканировании размеров НЧС, осуществляемого с помощью слайд-сканера Epson Perfection 4990 PHOTO (а), и НЧС, отгненных сплавом платины с палладием, определяющих их шаровидную форму без кругового вращения образа (б)

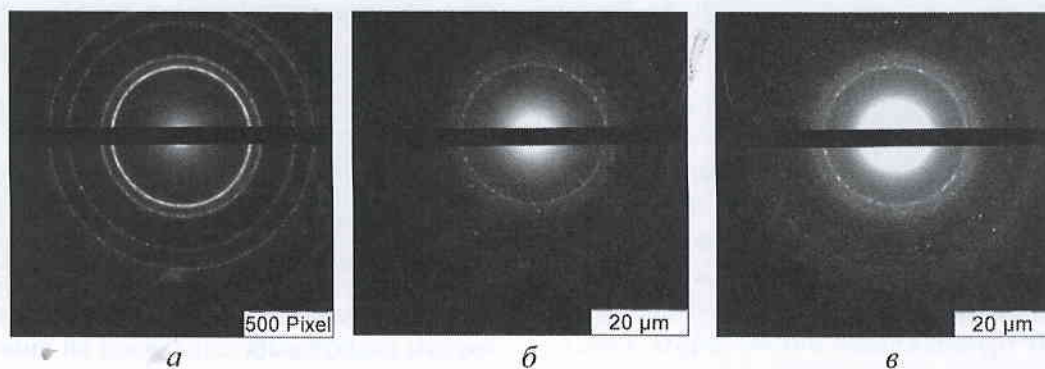


Рис. 4. Микрофотографии дифракционных картин эталона атомов серебра (а), НЧС в водной (б) и органических дисперсиях (в) ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л)

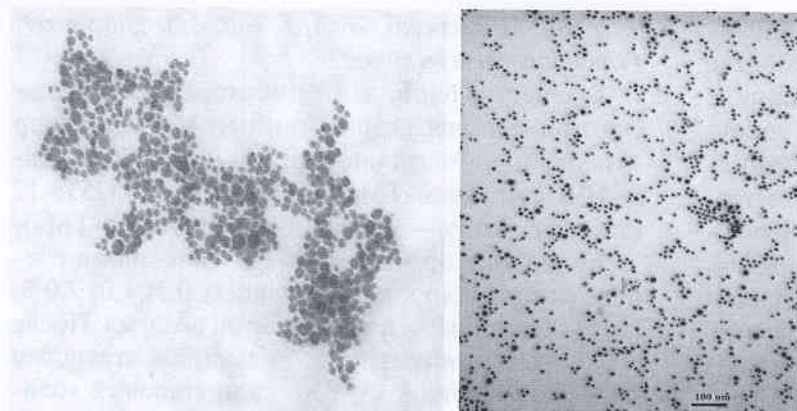


Рис. 5. Микрофотографии распределения НЧС, содержащихся в водной (а) и органической дисперсиях (б) ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л), полученные в электронном микроскопе Hitachi H700 (Япония), разрешение 0,5 нм, ускоряющее напряжение 100 кВ

Диапазон распределения размеров НЧС в водной дисперсии лежит в пределах от 11,0 до 41,0 нм, причем 80—85% составляют частицы с размером от 11,0 до 20,0 нм (см. рис. 1), а НЧС в органической дисперсии — в пределах от 4,0 до 20,0 нм, причем 50—65% составляют частицы с размером от 7,0 до 15,0 нм (см. рис. 2). Как уже упоминалось, форма НЧС — сферическая (см. рис. 3, б). НЧС представляют собой кристаллы атомов серебра, объединенных в шаровидную мицеллу кристаллического водонерастворимого ПАВ (см. рис. 4). В разработанных вариантах водного или органического растворов препаратов входящие в их состав мицеллы НЧС равномерно распределяются в этих растворах без слипания и объединения в более крупные конгломераты частиц из-за однополярности их зарядов (см. рис. 2, а, 5). Совпадение рефлексов эталона с частицами «Препарата КС» (см. рис. 4) показывает, что анализируемые НЧС в водной и органической дисперсиях состоят из атомов серебра.

Испытания фунгицидных свойств НЧ серебра

Фунгицидные свойства полимерных образцов в отсутствие и в присутствии НЧС, нанесенных на полимерные гранулы ПС и САН из водного

1. Значения температуры стеклования прямого и повторного плавлений для образцов ПС, САН в отсутствие и в присутствии НЧС

Наименование образцов	T_g , °C	T_g , °C, повторное плавление
САН, контроль	110,4	110,6
САН с НЧС, вариант № 1	111,0	110,7
ПС, контроль	97,9	97,4
ПС с НЧС, вариант № 2	98,1	98,1

2%-ного раствора НЧС в органической дисперсии «Аквивон» (ТУ 2499-022-87552538-10), изучали на полимерных дисках из ПС и САН. Диски получали прессованием полимера при плавлении (160 °C) и дальнейшем охлаждении в течение 40—60 мин до 60 °C. Толщина образцов ПС и САН составляла 100 мкм, диаметр 20 мм. Температуры стеклования (T_g) полимерных образцов ПС и САН определяли на ДСК-калориметре фирмы TA Instruments DSC Q100 при прямом и повторном плавлении, которые представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что температура стеклования ПС и САН в присутствии НЧС повышается незначительно, при этом структура полимера незначительно упрочняется (повторный нагрев не меняет температурные характеристики). Для всех исследуемых образцов ПС и САН не наблюдали также отличий и на ИК-Фурье-спектрах. Таким образом, введение НЧС в представленные полимеры ПС и САН практически не изменяет температурно-структурные характеристики. Для оценки фунгицидной активности полимерных образцов ПС и САН, согласно ГОСТ 9.049—91, очищенные от загрязнений образцы помещали в чашки Петри на твердую питательную среду (Чапека—Докса с агаром), заражали суспензией спор грибов в среде Чапека—Докса и выдерживали в условиях, оптимальных для развития грибов, с последующей оценкой фунгицидных свойств по интенсивности роста грибов на образцах и питательной среде.

Условия проведения испытаний на фунгицидность:

- продолжительность испытаний — 14 сут, температура поддерживалась постоянной и составляла $+29 \pm 2$ °C, относительная влажность воздуха — более 90%;

- виды плесневых грибов: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aspergillus oryzae* (Ahlburg), *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Chaetomium globosum* Kunze, *Trichoderma viride* Pers. Ex Fr.

Показателями фунгицидных свойств являются интенсивность развития плесневых грибов на образцах в баллах по шестибальной шкале ГОСТ 9.048—89 [40] и наличие ингибиторной зоны (зоны отсутствия роста) на питательной среде вокруг образца. Согласно ГОСТ 9.049—91

[41] сильный фунгистатический эффект характеризуется отсутствием роста грибов на образце (балл 0). Отсутствие роста на образце и наличие ингибиторной зоны на питательной среде вокруг образца означает сильное проявление фунгицидного эффекта. Рост грибов на образце, соответствующий баллу 1, свидетельствует о слабой фунгистатичности материала, а рост от 2 до 5 баллов — об отсутствии фунгицидного эффекта. Результаты исследований приведены в табл. 2. Установлено, что образцы полимеров из ПС (образец 1) и САН (образец 2) с НЧС обладают выраженными фунгицидными свойствами. При этом контрольные образцы не обладают фунгицидными свойствами. Электронно-микроскопический анализ полимерных образцов после смыва микробиальных колоний показал, что адгезия микроорганизмов к полимерным поверхностям носит необратимый характер, причем в присутствии НЧС наблюдаются многочисленные фрагменты микроорганизмов.

Общепринято оценку фунгицидной и биоцидной активности препаратов приводить в баллах. Ранее нами была проведена количественная оценка адгезии и роста спор разного класса микроскопических грибов на различных материалах [42] и наглядно показано преимущество такого подхода. На рис. 6 приведены гистограммы сравнения балльного и количественного подходов к оценке роста микроскопического гриба *Aspergillus niger* по результатам наших работ [43–46]. В качестве количественных параметров приведены максимальное значение биомассы и число адгезии (число необратимо адгезированных спор микроскопического гриба *Aspergillus niger*, выраженное в процентах). Видно, что при сравнении различных материалов к биообрастанию оценка в баллах является менее точной, чем сравнение материалов по количественным параметрам.

Испытания бактерицидных свойств НЧ серебра

В качестве тест-организмов использовали ряд микроскопических грибов и бактерий: *Bacillus*

mycoides, *Micrococcus flavus*; *E. coli*; *Aspergillus niger*; *Penicillium chrysogenum*.

В качестве биоцида (ингибитора) роста культур применялся разработанный модификатор «Модифицирующая многофункциональная добавка НЧС «Аквивон-ТМ», ТУ 2499-024-87552538-12 (далее по тексту — модификатор «Аквивон-ТМ»).

Модификатор «Аквивон-ТМ» вносили в расплавленный агар в концентрациях 0,5; 1,0; 2,0%, который разливали в чашки Петри по 20 мл. После его застывания сверлом с диаметром отверстия 7 мм делали лунки, куда вносили агаровый «блочок» с чистой культурой микроорганизмов.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют, что кинетическая оценка ингибированного роста биомассы наиболее достоверно отображает процесс накопления биомассы. Чистые культуры микроорганизмов получали на твердой агаровой среде (использовали суточные культуры бактерий и трехсуточные культуры грибов). Опыт проводился в трехкратной повторности. Ежедневно измеряли диаметр зоны роста микроорганизмов. Контролем являлся рост культур на агаровой среде без модификатора «Аквивон-ТМ». Кинетические кривые роста бактерий и микроскопических грибов, имеющие S-образную форму, приведены на рис. 7–10. Нами ранее показан метод анализа кинетических кривых роста микробиальной культуры с использованием логистической функции [47], сводящийся к определению константы скорости роста K_c в присутствии разных концентраций биоцидов [48–50]. Эти константы практически не зависят от концентрации биоцидов и рассчитываются из значений скоростей роста культур в присутствии разных количеств добавки и контроля (без добавки), описывающих начальную и стационарную стадии микробиального роста, позволяющие установить ряд активности влияния добавки на рост бактерий и грибов. Известно, что большинство ферментативных реакций (Эмануэль Н.М.) [47], а также эффективная константа скорости роста грибной колонии в присутствии биоцидов описываются следующим выражением:

$$b_i = b_o K_c / (K_c + C), \quad (1)$$

2. Результаты испытаний пленок ПС и САН в отсутствие и в присутствии НЧС на фунгистатичность

Образец материала	Рост грибов на образце, балл (зона ингибирования роста в пит. среде)	Оценка фунгицидных свойств материала (по ГОСТ 9.049–91)
Контроль ПС (без НЧС)	3 (отсутствует)	Фунгицидный эффект отсутствует
Образец 1 (ПС с НЧС)	0 (отсутствует)	Сильный фунгистатический эффект
Контроль САН (без НЧС)	3 (отсутствует)	Фунгицидный эффект отсутствует
Образец 2 (САН с НЧС)	0 (3 мм)	Сильный фунгистатический эффект

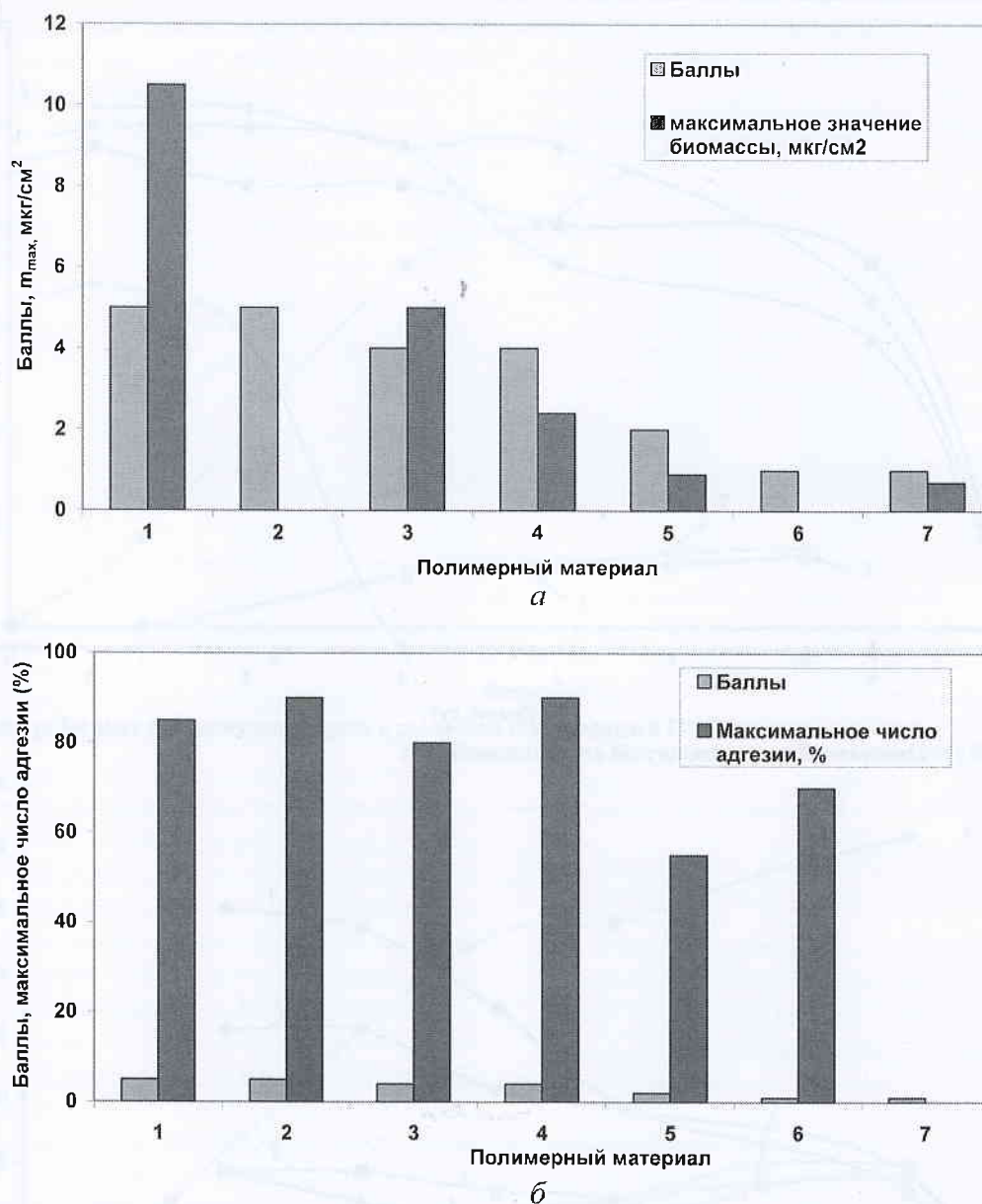


Рис. 6. Гистограмма сравнения оценки биообрастания микроскопическим грибом *Aspergillus niger* полимерных материалов, выраженной в баллах, максимальному значению биомассы грибной колонии — $m_{\max}$ (мкг/см²) (а) и максимальному числу адгезии γ_{∞} (%) (б). Полимеры:

1 — целлофан, 2 — ацетилцеллюлоза, 3 — ПММА, 4 — ПЭТФ, 5 — ПЭ, 6 — смола, 7 — фторопласт

где b_i — эффективная константа скорости роста колонии грибов в присутствии биоцида; b_o — эффективная константа скорости роста грибной колонии в отсутствие биоцида; C — концентрация биоцида; K_c — константа, количественно равная концентрации биоцида, при которой $b_i = b_o/2$ и может использоваться для оценки активности биоцида.

Чем меньше значения K_c , тем сильнее проявляется биоцидный эффект.

Как видно из рис. 11, введенная в агаризованную среду добавка НЧС существенно подавляет рост как на начальной, так и на стационарной стадиях роста микроскопических грибов *Aspergillus*

niger и *Penicillium chrysogenum*. Ингибирование роста бактерий проявляется в увеличении периода индукции (лаг-фазы) (табл. 3). Добавка НЧС существенно удлиняет лаг-фазу. В случае *E. coli* (см. рис. 7) лаг-фаза достигает 4 сут при максимальной концентрации 2% содержания ингибитора роста, в то время как для двух других бактериальных культур *Bacillus mycoides* (см. рис. 8) и *Micrococcus flavus* величина пороговой концентрации ингибитора составляет 1%. Иная картина ингибированного роста наблюдается для микроскопических грибов *Aspergillus niger* (см. рис. 9) и *Penicillium chrysogenum* (см. рис. 11), когда подавление роста начинается

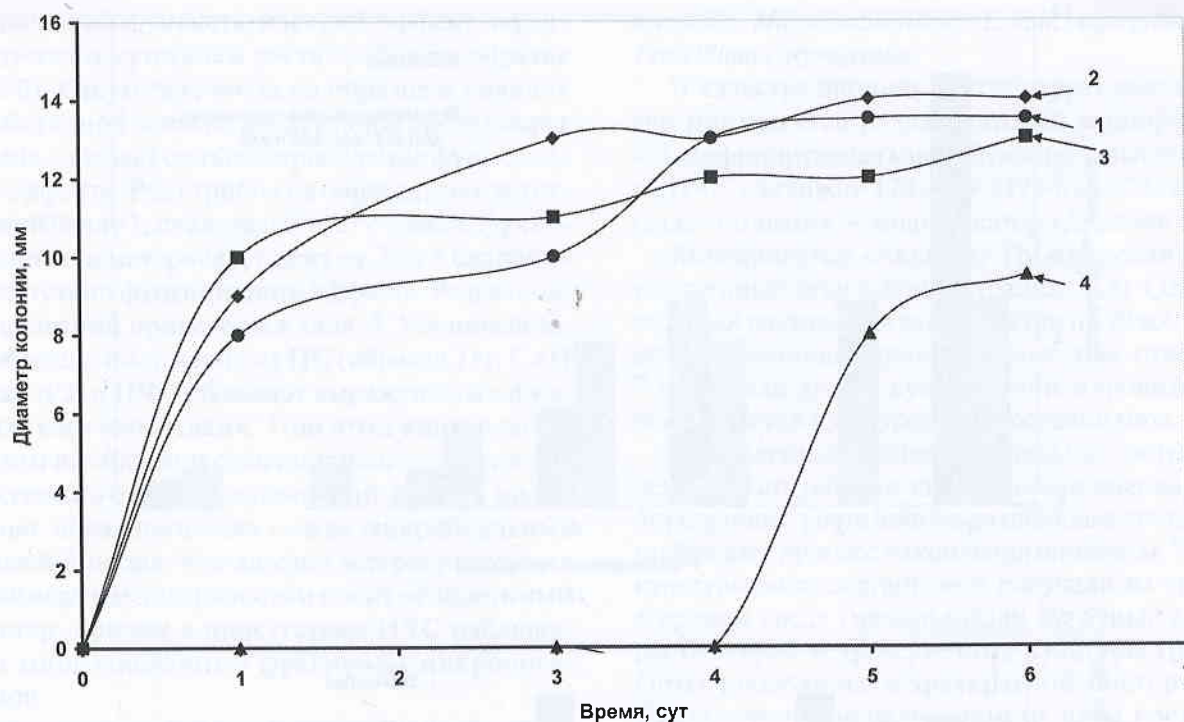


Рис. 7. Рост *E. coli* в агаризованной среде с различной концентрацией НЧС

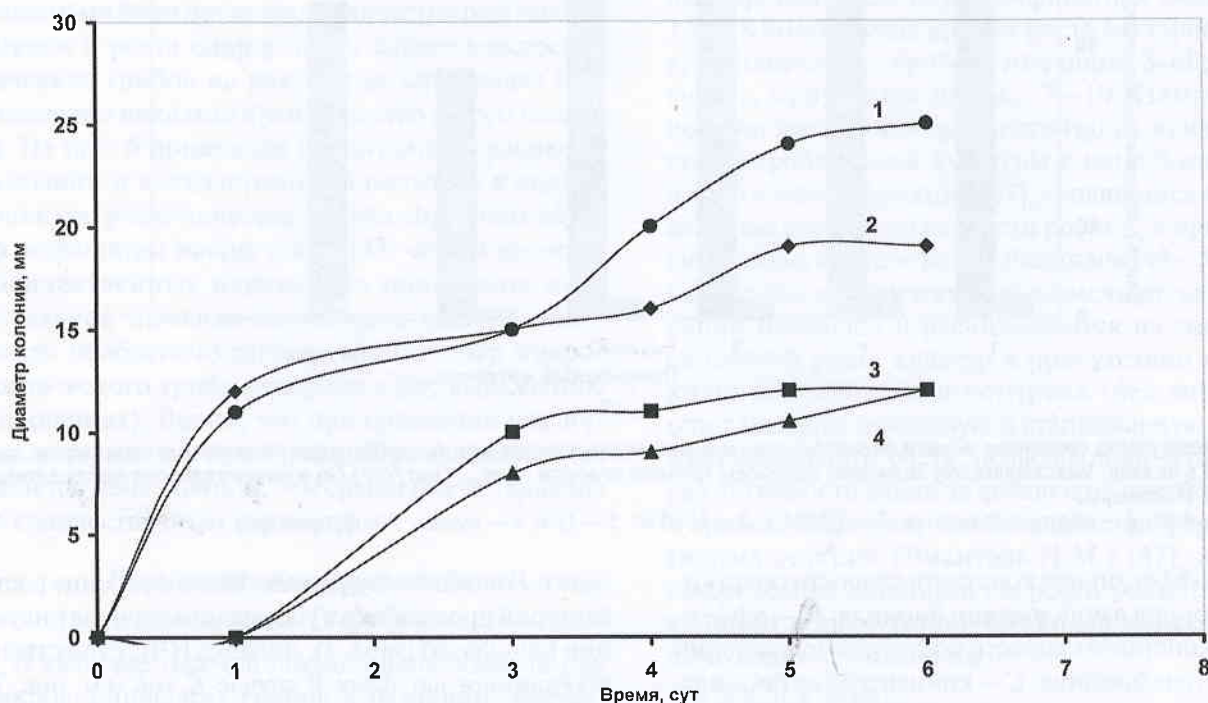


Рис. 8. Рост *Bacillus mycoides* в агаризованной среде с различной концентрацией НЧС

при концентрации 0,5% НЧС и в первые сутки достигается равновесное значение роста. Эти результаты прежде всего указывают на разные механизмы действия ингибиторов на класс микроорганизмов. На рис. 11 приведена гистограмма констант начального и стационарного роста микроскопических грибов и бактерий.

Из полученных результатов следует, что НЧС резко тормозят рост микроскопических грибов, при этом предельное значение биомассы понижается в 2,5–5 раз (см. рис. 9, 10) и не наблюдается концентрационной зависимости кривой роста биомассы, в то время как в случае бактерий наблюдаем постепенное торможение роста при

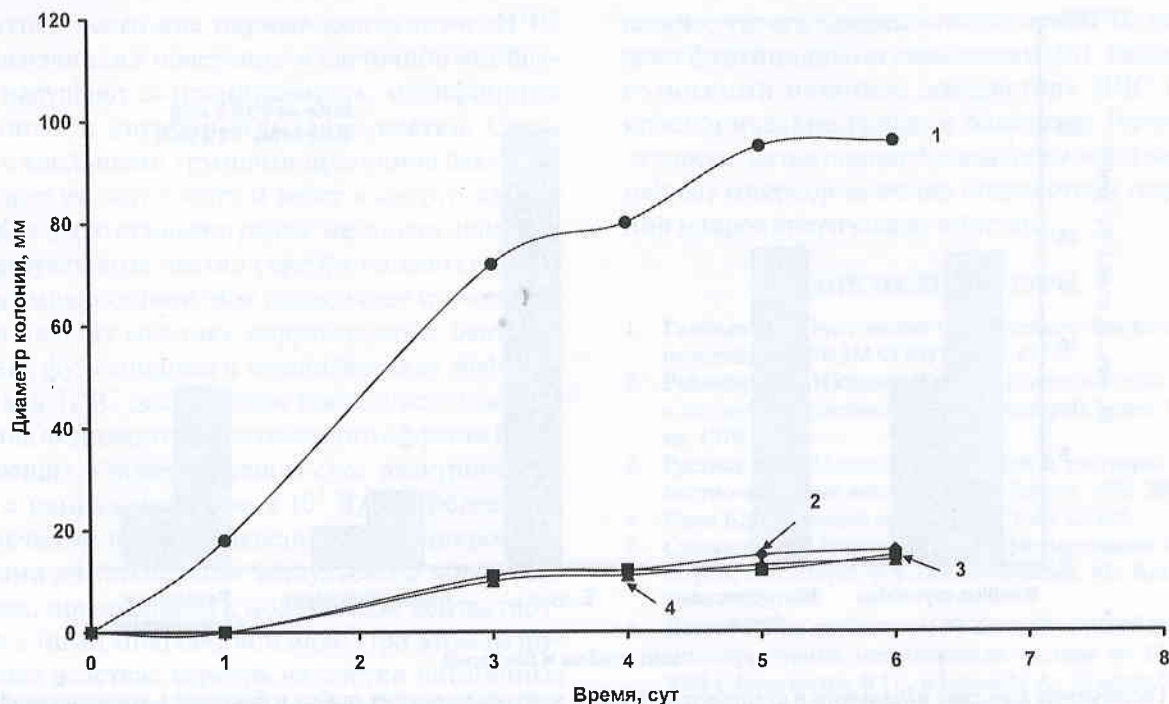


Рис. 9. Рост *Aspergillus niger* в агаризованной среде с различной концентрацией НЧС

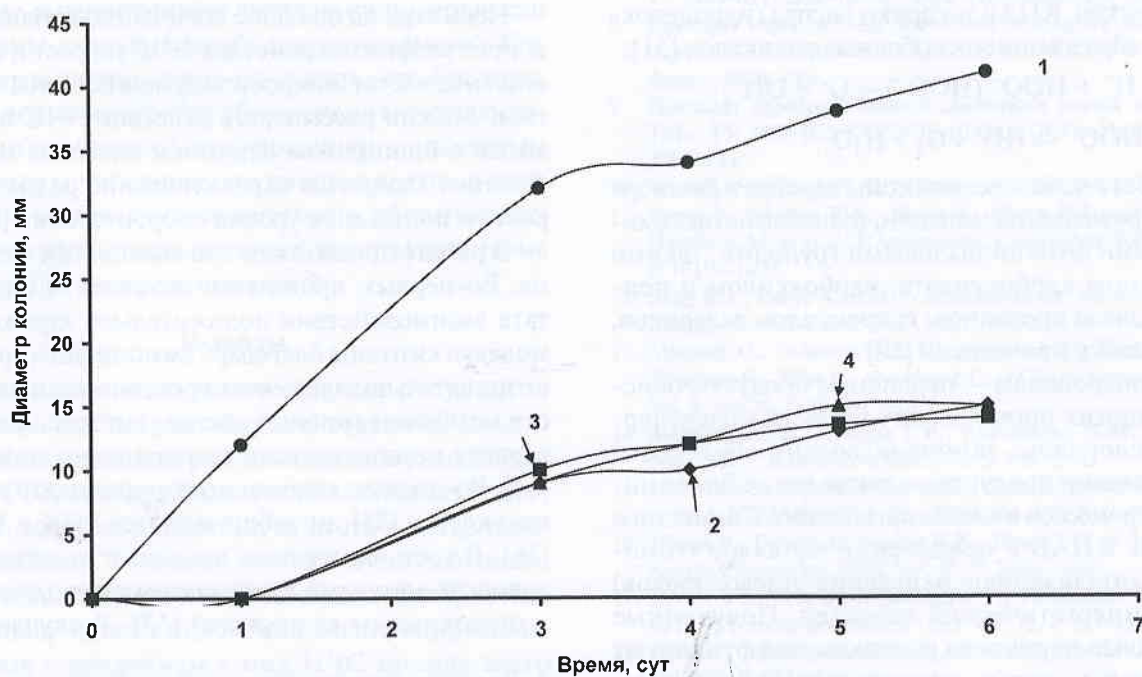


Рис. 10. Рост *Penicillium chrysogenum* в агаризованной среде с различной концентрацией НЧС

добавлении небольших количеств НЧС. В случае *E. coli* (см. рис. 9) ингибиторное действие наночастиц проявляется только при добавлении 2%-ного раствора НЧС.

Разрушающее действие НЧС протекает по двум механизмам: электрохимическому, связанному с накоплением зарядов на поверхности мембраны клетки, и свободно-радикальному, когда высвобождаются свободные радикалы, обладающие высокой реакционной способностью и инициирующие цепное окисление. Реакция НЧС с пероксидом водорода предположительно должна быть одним из факторов, вызывающих попадание ионов серебра внутрь клетки. Окисление атомов серебра пероксидом водорода с получением ионов серебра является термодинамически предпочтительным.

ждаются свободные радикалы, обладающие высокой реакционной способностью и инициирующие цепное окисление. Реакция НЧС с пероксидом водорода предположительно должна быть одним из факторов, вызывающих попадание ионов серебра внутрь клетки. Окисление атомов серебра пероксидом водорода с получением ионов серебра является термодинамически предпочтительным.

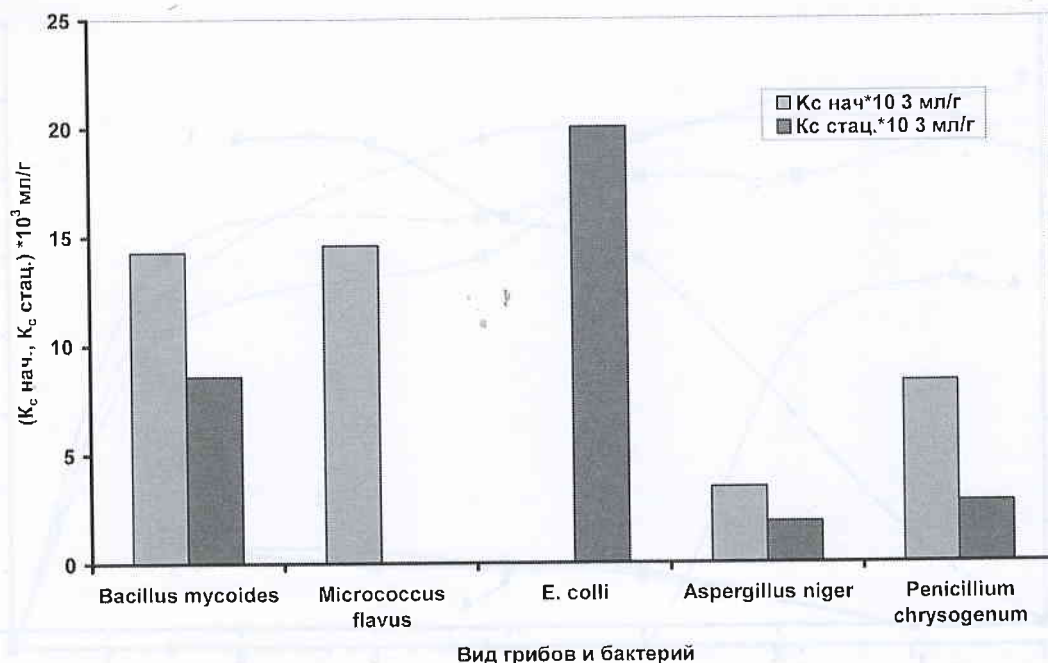
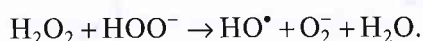
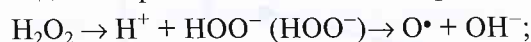


Рис. 11. Гистограмма констант начального и стационарного роста микроскопических грибов и бактерий в агаризованной среде в присутствии НЧС

Как известно, КПАВ ускоряют распад гидропероксидов с образованием свободных радикалов [51]:



В работе показано, что ионы серебра в растворе адсорбировались на мицелии, взаимодействуя с химическими функциональными группами, такими как анионы карбоксилата, карбоксилатом и пептидной связи протеинов, гидроксилатом сахаридов, находящихся на мицелии [52].

Гидропероксиды — первичные продукты окисления многих органических веществ молекулярным кислородом, самопроизвольно образуются в материалах и продуктах, а также в ходе биохимических процессов в живых организмах. Совместное действие КПАВ и соединений металлов (гомогенных катализаторов окисления углеводов) носит синергетический характер. Полученные при распаде пероксида радикалы диффундируют в мембраны клетки, разрушая ее целостность. В случае торможения роста микроскопических грибов превалирует механизм свободнорадикального разрушения, так как мы не наблюдаем концентрационной зависимости, в то время как в случае воздействия на бактерии превалирует электрохимический механизм, наблюдается концентрационная зависимость подавления роста бактерий. НЧС сорбируются на поверхности мембраны клетки, затем проникают через мембрану внутрь клетки, вызывая ее лизис.

Несмотря на большое количество публикаций, вопрос механизма действия НЧС на рост и спороношение клеток микроорганизмов остается открытым. Можно рассмотреть действие НЧС по аналогии с биоцидным влиянием хитозана на рост *Fusarium Oxysporum* через снижение радиального роста и понижение уровня спороношения [53].

В работе предложены три концепции механизма. Во-первых: проявление активности в результате взаимодействия положительно заряженных молекул хитозана благодаря аммониевым группам с отрицательно заряженным остатком на поверхности мембраны грибной клетки, которое приводит к росту проницаемости плазмы через мембрану [54]. Во-вторых: хитозан может проникать в грибную клетку [55], ингибируя синтез РНК и белков [56]. В третьих, хитозан проявляет хелатную активность металлов к элементам спор (особенно к питательным веществам) [57]. В случае НЧС

3. Значения индукционного периода (сут) роста микроскопических грибов и бактерий в присутствии разных концентраций НЧС

Тест-организм	Концентрация НЧС, %			
	0	0,5	1	2
<i>Bacillus mycoides</i>	0	0	1	1
<i>Micrococcus Flavus</i>	0	0	1	1
<i>E. coli</i>	0	0	0	4
<i>Aspergillus niger</i>	0	1	1	1
<i>Penicillium chrysogenum</i>	0	1	1	1

вероятнее всего две первые концепции: НЧС прикрепляются к поверхности клеточной мембраны и нарушают ее проницаемость, модифицируя потенциал и ингибируя дыхание клетки. Связь НЧС с тиольными группами протеинов бактерии нарушает их активность и ведет к смерти клетки [58]. Как было отмечено ранее, механизм действия наноструктурных частиц серебра на клетки патогенных микроорганизмов продолжает изучаться.

По нашему мнению, вирулицидные, бактерицидные, фунгицидные и каталитические эффекты действия НЧС достигаются прежде всего за счет наличия активного каталитического эффекта НЧС, создающих в поверхностном слое электрическое поле с напряженностью $2 \cdot 10^7$ В/м и более, что обеспечивает при соприкосновении с микроорганизмами возникновение импульсного коронного разряда, приводящего к подавлению контактирующих с ними микроорганизмов. При этом разрушающее действие серебра на клетки патогенных микроорганизмов протекает преимущественно по двум механизмам: электрохимическому, связанному с накоплением зарядов на поверхности мембраны клетки, и свободнорадикальному [59, 60]. Чрезвычайно важно учитывать, что биологическое действие серебра обусловлено его каталитическими свойствами по отношению к некоторым ключевым метаболическим процессам, что, в свою очередь, может свидетельствовать об активации естественной антиоксидантной защиты организма на введение чужеродного агента.

Выводы

Изложены экспериментальные результаты исследований по разработке и созданию нового поколения модифицирующих составов с введением в них НЧС, применяемых в перспективных технологиях, составах различных веществ и материалов для придания им новых биологических, физико-химических свойств и технических характеристик.

К числу нового поколения модифицирующих составов с введением в них НЧС прежде всего относится препарат серебра в водной дисперсии «Аквивон-ТМ», включающий: концентрат коллоидного серебра в водной дисперсии, поливиниловый спирт, лак акриловый, гидрофобизатор, воду дистиллированную [9].

Показано, что образцы полимеров из ПС и САН с НЧС обладают выраженными фунгицидными свойствами, в то время как контрольные образцы этими свойствами не обладают. Ранее на примере другого сополимера (этилена с 1,5% СО) нами по-

казано, что его пленки в отсутствие НЧС не обладают фунгицидными свойствами [61]. Рассмотрен возможный механизм воздействия НЧС на микроскопические грибы и бактерии. Предложен экспресс-метод оценки биоцидного действия НЧС на рост микроорганизмов посредством определения макрокинетических констант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рамбиди Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 456 с.
2. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1979. 384 с.
3. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
4. Сумм Б.Д. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 995.
5. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком. книга, 2006. 597 с.
6. Патент РФ на изобретение № 2394668 «Способ получения наноструктурных металлических частиц» от 19 декабря 2008 г. Герасименя В.П., Клыкков М.А., Захаров С.В., Николотов В.В. Бюл. № 20 от 20.07.2010 г.
7. Препарат серебра в водной дисперсии марки «Аквивон». ТУ 2499-021-2538-10. М.: ООО «Инбиофарм», 2010. 12 с.
8. Препарат серебра в органической дисперсии марки «Аквивон-0». ТУ 2499-022-87552538-10. М.: ООО «Инбиофарм», 2010. 12 с.
9. Препарат серебра в водной дисперсии марки «Аквивон-ТМ». ТУ 2499-022-87552538-10. М.: ООО «Инбиофарм», 2012. 12 с.
10. Zhao G., Stevens Jr.S. E. // *Biometals*. 1998. Vol. 11. P. 27–32.
11. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Howdle S.M. et al. // *J. Antimicrob. Chemother.* 2004. Vol. 54. P. 1019–1024.
12. Sung K.J., Eunye K. et al. // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2007. Vol. 3. No 1. P. 95–101.
13. Almoner C., Schlotterbeck U., Antonietti L., Zacharias Ph., Thomann R., Tiller S., Mecking J.C. // *Chem. Commun.* 2002. Vol. 8. No 24. P. 3018–3019.
14. Анищенко Е.В., Лямина Г.В., Коршикова Н.М., Мокроусов Г.М. // *Известия ТПУ*. 2006. Т. 309. С. 1.
15. Hamouda T., Myc A., Danovan B., Shih A., Reuter J.D., Baker Jr. J. R. // *Microbiol. Res.* 2000. Vol. 156. P. 1–7.
16. Dibrov P., Dzioba J., Gosink K.K., Hase C.C. // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2002. Vol. 46. P. 2668–2670.
17. Dragieva I., Stoeva S., Stoimenov P., Pavlikianov E., Klabunde K. // *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 12. P. 267–270.
18. Sondi I., Salopek-Sondi B. // *J. Colloid. Interface. Sci.* 2004. Vol. 275. P. 177–182.
19. Amro N.A., Kotra L.P., Wadu-Mesthrige K., Bulychiev A., Mobashery S., Liu G. // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 2789–2796.
20. Danilczuk M., Lund A., Saldo J., Yamada H., Michalik J. // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2006. Vol. 63. P. 189–191.
21. Stoimenov P.K., Klingner R.L., Marchin G.L., Klabunde K.J. // *Langmuir*. 2002. Vol. 18. P. 6679.
22. Fang Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim G.Q., Kim J.O. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. Vol. 52. P. 662.
23. Spadaro J.A., Berger T.J., Barranco S.D., Chapin S.E., Becker R.O. // *Microb. Agents Chemother.* 1974. No 6. P. 637.
24. Касаикина О.Т., Каргашева З.С., Писаренко Л.М. // *Ж. общ. хим.* 2008. Т. 78. № 8. С. 1298–1309.

25. Касаикина О.Т., Голявин А.А., Кругов Д.А., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Вестник МГУ. Сер. хим. 2010. № 3. С. 246—250.
26. Менгеле Е.А., Карташева З.С., Пластина И.Г., Касаикина О.Т. // Кол. жур. 2008. Т.70. № 6. С. 805—811.
27. Kasaikina O.T., Kortenska V.D., Kartasheva Z.S. et. al. // Colloid and Surface. A. Physicochemistry and Engineering. 1999. Vol. 149. No 29.
28. Кореневский А.А., Сорокин В.В., Каравайко Г.И. // Микробиология. 1993. Т. 62. № 6. С. 1085—1092.
29. Jung W.K., Koo H.Ch., Kim K.W., Shin S., Kim S.H., Park Y.H. // Appl. and Environmental Microbiology. 2008. Vol. 74. No 7. P. 2171—2178.
30. Zhang S., Crow S.A. Jr. // Applied and Environmental Microbiology. 2001. Vol. 67. No 9. P. 4030—4035.
31. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. // Вестник МГУ. 2001. Сер. 2. Химия. Т. 42. С. 332—338.
32. Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P. // Progress in polymer science. 2009. Vol. 34. No 6. P. 479—515.
33. Reddy M.M., Deghton M., Gupta R.K., Bhat-acharya S.N., Parthasaraty R. // J. of Appl. Polym. Sci. 2009. Vol. 11. No 3. P. 1426—1432.
34. Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Semenov S.A., Zaikov G.E., Zimina L.A., Artsis M.I. // RFP intern. 2011. Vol. 6. No 2. P. 114—120.
35. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Кузнецова О.Н., Заиков Г.Е. // Вестник Казанск. технол. ун-та. 2012. 15. № 12. С. 115—119.
36. Калинина И.Г., Белов Г.П., Гумаргалиева К.З., Петропук Ю.С., Семенов С.А. // Химич. физика. 2011. Т. 30. № 2. С. 70—79.
37. Миронова С.Н., Малама А.А., Филимонова Т.В., Монсев Ю.В., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А., Миронов В.П., Грушевич Л.Е. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 34. № 6. С. 228—560.
38. Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г. // Полимерные материалы. 2010. № 7—8. С. 58—62.
39. Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г. // Полимерные материалы. 2010. № 10. С. 18—24.
40. ГОСТ 9.048—89. ЕСЗКС Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.
41. ГОСТ 9.049—91. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (метод 3).
42. Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Semenov S.A., Artsis M.I. and Zaikov G.E. Bio-Damages of Materials. Adhesion of Microorganisms on Materials Surface // Nova Science Publishers, New York, 2009. Ch. 11. P. 103—117.
43. Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Semenov S.A., Zaikov G.E., Zimina L.A., Artsis M.I. // GAK. 2011. No 2. P. 85—92.
44. Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е., Полищук А.Я., Адамян А.А., Винокурова Т.И. // Химическая физика. 2002. Т. 21. С. 23—36.
45. Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. et al. // Handbook of Polyolefins / Ed. Vasile C. N.Y.: Dekker M. 2000. P. 1014.
46. Zaikov G., Gumargalieva K. // Chemistry and chemical technology. 2010. Vol. 4. No 3. P. 197—203.
47. Эмануэль Н.М. Кинетика экспериментальных опухолевых процессов. М.: Наука, 1977. 354 с.
48. Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г., Миронова С.Н., Семенов С.А. // Микробиология. 1988. Т. 57. № 5. С. 879—882.
49. Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and Biodeterioration of Polymers: Kinetic Aspects. Nova Science Publishers. Inc. Commack, New York, 1998. 409 p.
50. Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Zaikov G.E., Semenov S.A., Ryzhkov A.I. // Chem. Phys. Reports. 1996. Vol. 15. No 10. P. 1463—1476.
51. Vigneshwaran N., Kathe A.A., Varadarajan P.V., Nachane R.P., Balasubramanya R.H. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2006. Vol. 53. P. 55—59.
52. Lin Z., Wu J., Xue R., Yong Y. // Spectrochim. Acta. 2005. Pt. A. Vol. 61. P. 761—765.
53. Al-Hetar M.Y., Zainal Abidin M.A., Sariah M., Wong M.Y. // J. of Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 120. P. 2434—2439.
54. Kauss H., Jeblick W., Domard A. // Planta. 1989. Vol. 178. P. 385.
55. Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramirez J.T., Yakaman M.J. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 2346—2353.
56. Hadwiger L.A., Loschke D.C. // Phytopathology. 1981. Vol. 71. No 7. P. 756—762.
57. Cuero R.G., Osuji G., Washington A. // Biotechnol. Lett. 1991. Vol. 13. P. 441.
58. Nadtochenko V.A., Radzing M.A., Khmel I. A. // Nanotechnol. in Russia. 2010. Vol. 5—6. No 5. P. 277—289.
59. Герасименя В.П., Захаров С.В., Клыков М.А., Брусникин В.М. Наноструктурные частицы серебра: технология получения, физико-биологические эффекты и возможные механизмы их действия // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 8. С. 24—35.
60. Герасименя В.П., Захаров С.В., Клыков М.А., Брусникин В.М. Наноструктурные частицы серебра: технология получения, физико-биологические эффекты и возможные механизмы их действия // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 32—39.
61. Белов Г.П., Голодков О.Н., Гумаргалиева К.З., Калинина И.Г., Семенов С.А. // Пластич. массы. 1997. № 9. С. 40—41.

ООО «Наука и технологии»

Учредитель журнала ООО «Наука и технологии»

Журнал зарегистрирован в Комитете Российской Федерации по печати.

Свидетельство о регистрации ПИ № 77-14180 от 09.08.2002 г.

Редактор Морозова И.М.

Оригинал-макет и электронная версия изготовлены в ООО «Сид».

Сдано в набор 06.12.2017. Подписано в печать 17.01.2018.

Формат 60×88 1/8. Печать цифровая. Усл. печ. л. 4,85. Уч.-изд. л. 5,99. Тираж 75 экз. «Свободная цена».

Отпечатано в ООО «Сид».